

Präparation und Charakterisierung von
Self-assembled Monolayers (SAMs)
auf Goldoberflächen

Diplomarbeit

von Martin Lommel
aus Frankfurt am Main

vorgelegt im Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

November 2004

*Sein und Wissen ist ein uferloses Meer:
Je weiter wir vordringen, umso unermesslicher
dehnt sich aus, was noch vor uns liegt; jeder Tri-
umph des Wissens schließt hundert Bekenntnisse des
Nichtwissens in sich.*

Isaac Newton

Meiner Mutter

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Motivation	2
3	Theorie	5
3.1	<i>Self-assembled Monolayers</i>	5
3.1.1	Herstellung des Substrates	5
3.1.2	Herstellung der Monolagen	7
3.2	Rasterkraftmikroskopie	9
3.2.1	Grundlagen	11
3.2.2	Funktion	12
3.2.3	Modi und Hilfsmittel	15
4	Methodik	20
4.1	Präparation der <i>Self-assembled Monolayers</i>	20
4.1.1	Herstellung der Goldoberflächen	20
4.1.2	Präparation der Monolagen	24
4.2	Charakterisierung der <i>Self-assembled Monolayers</i>	25
4.2.1	Bildbearbeitung	25
5	Experimente und Ergebnisse	27
5.1	Darstellung und Charakterisierung der Goldoberflächen	29
5.1.1	Reinheit des Goldes	30
5.1.2	Erhitzen des Glimmers	31
5.1.3	Erhitzen des Glimmers während des Aufdampfens	34
5.1.4	Aufdampfen auf andere Träger	36
5.2	Darstellung der <i>Self-assembled Monolayers</i>	38
5.2.1	Verwendete Moleküle	38
5.2.2	Verdünnungen	44
5.3	Vermessung der Schichten mithilfe des Rasterkraftmikroskops	46
5.3.1	Vergleich der Messmodi	46
5.3.2	Funktionalisierte Spitzen	48
5.3.3	Ergebnisse der Kraftmessungen im <i>Force-Volume-Mode</i>	57
5.3.4	Messergebnisse bei der Wahl kleinerer Ausschnitte	62
6	Diskussion	65
6.1	Darstellung und Charakterisierung der Goldoberflächen	66
6.1.1	Reinheit des Goldes	66
6.1.2	Erhitzen des Glimmers	67
6.1.3	Erhitzen des Glimmers während des Aufdampfens	68
6.1.4	Aufdampfen auf andere Träger	68
6.2	Darstellung der <i>Self-assembled Monolayers</i>	69
6.2.1	Verwendete Moleküle	69
6.2.2	Verdünnungen	70
6.3	Vermessung der Schichten mithilfe des Rasterkraftmikroskops	71
6.3.1	Vergleich der Messmodi	71
6.3.2	Funktionalisierte Spitzen	73
6.3.3	Ergebnisse der Kraftmessungen im <i>Force-Volume-Mode</i>	76
6.3.4	Messergebnisse bei der Wahl kleinerer Ausschnitte	78
7	Ausblick	80
8	Zusammenfassung	84
9	Anhang	85
9.1	Verwendete Abkürzungen	85
9.2	Kraftmessungen	86
9.3	Literaturverzeichnis	95
10	Danksagung	99

1 Einleitung

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war es, Möglichkeiten, Probleme und Grenzen der Präparation und Charakterisierung von *Self-assembled Monolayers* (SAMs) [Selbstorganisierten Monolagen] aufzuzeigen. Die hiermit zusammenhängenden Methoden wurden erstmalig in der Arbeitsgruppe etabliert. Die Präparation von *Self-assembled Monolayers* und deren Charakterisierung durch *Scanning Probe Microscopy* (SPM) [Rastersondenmikroskopie] ist in der Literatur ausführlich beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden bekannte Methoden auf die Bedürfnisse des Arbeitskreises angepasst. Es ist gelungen sowohl in der Präparation der *Self-assembled Monolayers*, hier insbesondere bei der Erzeugung der Goldoberflächen, die als Trägermaterial dienen, als auch bei der Charakterisierung der *Self-assembled Monolayers* durch *Atomic Force Microscopy* (AFM) [Rasterkraftmikroskopie] entscheidende Erkenntnisse zur Optimierung des Verfahrens zu sammeln, die in dieser Arbeit dokumentiert werden.

Zunächst wird im theoretischen Teil der Arbeit (vgl. Kapitel 3) die Grundlage zum Verständnis von *Self-assembled Monolayers* und der Untersuchungsmethode des Rasterkraftmikroskops gelegt. Dort werden insbesondere die Unterschiede der Messmodi erörtert, da diese für das Verständnis der Arbeit von Bedeutung sind. Im Kapitel Methodik werden allgemeine Arbeitsweisen zur Erzeugung von sehr planen Goldoberflächen und der Präparation von *Self-assembled Monolayers* auf diesen dargestellt. Das Kapitel Experimente und Ergebnisse informiert ausführlich über Versuche und Messreihen. Die Fortschritte, die im Rahmen dieser Arbeit erzielt werden konnten, werden besonders durch die entstandenen Abbildungen dargestellt. Zur Diskussion gestellt werden diese Ergebnisse in Kapitel 6. Es schließt sich ein Ausblick über mögliche Richtungen weiterer Untersuchungen an.

Aufgrund des in der Diplomarbeit begrenzten Zeitrahmens kann diese Arbeit lediglich als ein Impuls im Bereich der *Self-assembled Monolayers* auf Goldoberflächen dienen. Die durchgeführten Untersuchungen haben den Status von Vorversuchen. Es ist primäres Interesse dieser Arbeit, als Grundlage für weitere Experimente zu dienen, so dass nun, wo erkennbar ist, welche Wege der Analyse Erfolg versprechen, diese nachvollziehbar dargestellt werden.

2 Motivation

Self-assembled Monolayers (SAMs) sind seit etwa zehn Jahren ein weit aufgegliedertes Forschungsgebiet [1]¹. Das Interesse an selbstorganisierten Monoschichten ist seit dem Beginn der Forschungen 1983, insbesondere jedoch in den letzten Jahren ständig gestiegen [2].

Self-assembled Monolayers aus organischen Molekülen können sich an einem Substrat bilden, wenn eine entsprechende Ankergruppe des organischen, in der Regel langkettigen Moleküls mit den Atomen der Grenzfläche des Substrates eine kovalente Bindung ausbildet. Als Substrat eignen sich Münzmetalle und andere Metalle, aber auch z.B. Glimmer. Die Monolagen bilden sich durch die Wechselwirkung der Ketten untereinander aus. Je nach Substrat benötigt man Alkylketten, die an einem Ende eine entsprechende Ankergruppe aufweisen: Für Silizium und Aluminium ist es eine Hydroxygruppe, für Gold und Silber ein Thiol. Befindet sich die Ankergruppe am einen Ende des Moleküls, so erhält die Monolage ihre Funktionalität über die molekulare Kopfgruppe, die sich am anderen Ende des Moleküls befindet [3, 4, 5, 6]. Dies kann im einfachsten Fall eine hydrophobe CH₃-Gruppe oder, wenn das Molekül das Thiol einer organischen Säure ist, eine hydrophile COOH-Gruppe sein. Moleküle mit diesen beiden Endgruppen wurden in der vorliegenden Arbeit untersucht.

Gibt man z.B. Gold in eine Lösung eines Alkylthiols, so ordnen sich die Moleküle nach und nach selbstständig auf der Goldoberfläche an, bis nach ca. 24 h ein Film einer vollständigen Monolage ausgebildet wird, die in einem Winkel von 104°² von der Oberfläche des Substrats absteht und so die neue Oberfläche des Materials bildet. Ausführlich ist der Vorgang der Selbstorganisation im Kapitel 3 beschrieben.

Der potentielle Einsatzbereich von *Self-assembled Monolayers* ist so vielfältig, wie es die Möglichkeiten sind, deren Funktionalität durch die Endgruppe zu bestimmen. Durch die Auswahl einer geeigneten terminalen Gruppe lassen sich unterschiedliche Oberflächeneigenschaften erzielen [7, 8]. Durch *Self-assembled Monolayers* können Oberflächen ihre Eigenschaften bezüglich Benetzung und Verschmutzung [9], Adhäsion [10], Passivierung [11] oder Tribologie³ [12, 13] verändern. *Self-assembled Monolayers* wer-

¹ Die verwendete Literatur ist im Anhang (vgl. Kapitel 9.3) aufgeführt.

² Dieser Wert gilt nur für Thiole auf Gold, der Winkel ist abhängig von Substrat und Monolage.

³ Die Tribologie umfasst die Gebiete Reibung, Verschleiß und Schmierung. Sie zielt auf die funktionelle, ökonomische und ökologische Optimierung von Bewegungssystemen.

den als elektrochemische Sensoren [14, 15] und Fühlelemente in der Oberflächenplasmonresonanz-Spektroskopie [16, 17] eingesetzt, finden aber auch durch die Lithographie, z.B. durch das *Micro-Printing*, industrielle Anwendung für den Bau von integrierten Schaltungen (IC [*integrated circuits*]) im Nanometerbereich [18, 19]. Einen weiteren wichtigen Anwendungsbereich bilden biokompatible Endgruppen, die entweder Resistenz [20] oder Selektivität [21] gegenüber DNA oder Proteinen zeigen.

Den *Self-assembled Monolayers* und ihrem Einsatz sind kaum Grenzen gesetzt: Ihr Einsatzbereich ist so vielfältig, weil die Möglichkeiten, sie mit funktionellen Endgruppen auszustatten ebenso verschiedenartig sind. Sie bilden somit eine einzigartige Schnittstelle zwischen der Organischen Chemie bzw. der Chemischen Biologie auf der einen und den Materialwissenschaften auf der anderen Seite.

Grundsätzlich, aber insbesondere im Bereich der elektronischen Schaltungen, ist die Leistungsfähigkeit der Anwendungen durch die Qualität der Filme beeinflusst, die sich mit Hilfe der Orientierung, des Ordnungszustands, der Defektzahl, des Grads der Verunreinigungen, also der Einlagerung von Fremdmolekülen, der Domänengröße und der Packungsdichte der Moleküle beschreiben lassen [3]. Von großem Interesse sind auch der Einfluss verschiedener Abscheideparameter und die Rolle der Oberflächenchemie des Substrates auf den Adsorptionsmechanismus. Dies ist insbesondere wichtig, um neue Substrate für solche Adsorptionsprozesse zugänglich zu machen [4].

Umgekehrt ist es auch möglich, *Self-assembled Monolayers* einzusetzen, um die Reinheit einer Oberfläche zu messen. Da die Ausbildung von Monolagen von Struktur und Reinheit der Oberfläche abhängen, lässt die Charakterisierung der Monolage einen Rückschluss auf die Beschaffenheit des Substrates zu [22].

Ausgehend von der Zielsetzung, diese oben genannten Eigenschaften der Monolagen exakt beschreiben zu können, werden inzwischen viele Methoden genutzt, um *Self-assembled Monolayers* zu untersuchen. Schon lange sehr erfolgreiche werden *Self-assembled Monolayers* mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht, mit dessen Hilfe es bereits 1995 möglich war, unterschiedliche Endgruppen der Thiole in atomarer Auflösung sichtbar zu machen [23].

Fragen der räumlichen Orientierung und der Schichtdicke lassen sich sowohl durch Infrarotspektroskopie (IR) als auch über EXAFS-(*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) oder SEXAFS-Spektroskopie (*Surface-EXAFS*) bzw. NEXAFS-Spektroskopie

(*Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure*) oder synonym XANES-Spektroskopie (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) klären. Aussagen über die laterale Anordnung von *Self-assembled Monolayers* erhält man durch LEED (*Low Energy Electron Diffraction* – Beugung niederenergetischer Elektronen). Adsorptionsenergien lassen sich durch TDS (Thermische Desorptionsspektroskopie, auch Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) genannt) bestimmen. Einen ausführlichen Überblick über diese Methoden und ihre Anwendung bei der Untersuchung von *Self-assembled Monolayers* beschreibt Arnold [3]. Diese Untersuchungen können die Adsorbate beschädigen (IR) oder stellen sehr hohe Anforderungen an die vorhandene Ausstattung, für EXAFS-Spektroskopie benötigt man beispielsweise Synchrotronstrahlung [24].

Wesentlich einfacher gestalten sich Untersuchungen von *Self-assembled Monolayers* mit dem Rasterkraftmikroskop. Dort lassen sich sowohl topologische Eigenschaften von Substrat und Adsorbat gewinnen, wie auch Wechselwirkungen zwischen verschiedenen *Self-assembled Monolayers* vermessen [25]. Es ist möglich, diese Messungen durch Ellipsometrie oder Winkelmessung zu ergänzen. Während die Ellipsometrie auf der Messungen des Polarisationsgrades des von einer Oberfläche reflektierten oder transmittierten Lichts beruht [26], wird bei der Winkelmessung die Benetzbarkeit einer Oberfläche mit einer polaren Flüssigkeit untersucht. Eine hydrophobe Oberfläche stößt einen Wassertropfen ab, während sich der Tropfen auf einer hydrophilen Oberfläche verteilt [27].

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das grundsätzliche Vorgehen bei der Präparation von *Self-assembled Monolayers* auf Goldoberflächen nachzuvollziehen und Möglichkeiten zu deren Charakterisierung mit dem Rasterkraftmikroskop aufzuzeigen. Bei der Präparation galt es, zwei Aspekte zu untersuchen: Zum einen die Herstellung des Goldsubstrates⁴, das mit einer sehr geringen Oberflächenrauigkeit vorliegen musste, zum anderen die Darstellung der Monolagen auf dem Substrat. Mit dem Rasterkraftmikroskop wurden die Goldoberflächen und die organischen Filme in unterschiedlichen Messmodi abgebildet. Diese Arbeit fasst alle erfolgten Versuche zu diesem Themenbereich zusammen, die Ergebnisse müssen hierbei als Vorversuche verstanden und interpretiert werden. Ausgehend von den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen werden im Kapitel 7 Möglichkeiten beschrieben, wie mit der Bearbeitung aktueller Fragestellungen fortzufahren wäre.

⁴ Diese Substrate wurden alle durch Aufdampfen auf Glimmroberflächen hergestellt.

3 Theorie

3.1 *Self-assembled Monolayers*

Den Beginn der Forschung mit *Self-assembled Monolayers* kann man in den Vierziger Jahren des letzten Jahrhunderts sehen, als Zisman die Präparation eines monomolekularen Films durch selbstorganisierte Adsorption eines Substrats auf eine Metalloberfläche publizierte [28]. Deutlich später erst folgte den Arbeiten von Kuhn in Göttingen und die Entdeckung von Nuzzo und Allara, die erstmalig *Self-assembled Monolayers* auf Gold durch die Adsorption eines sich in Lösung befindenden Disulfides präparierten [29]. Durch den Schritt von den feuchtigkeitsempfindlichen Alkyltrichlorsilanen fort und zur Arbeit mit kristallinem Gold hin, wurden zwei wichtige Grundsteine für den daraufhin folgenden durchschlagenden Erfolg der *Self-assembled Monolayers* gelegt. Seitdem wurden viele Systeme der Selbstorganisation untersucht, aber wahrscheinlich keines so genau wie das von Alkylthiolen auf Gold.

Inzwischen wurden *Self-assembled Monolayers* mit unterschiedlichen Ankergruppen auf verschiedenen Substraten hergestellt. Weitverbreitete Beispiele sind z.B. Alkylsiloxane auf Silizium- und Alkylthiole auf Goldoberflächen. Da sich die vorliegende Arbeit ausschließlich mit Alkylthiolen auf Goldoberflächen befasst, wird an dieser Stelle für weiterführende Informationen auf die entsprechende Literatur [1, 9] verwiesen.

3.1.1 Herstellung des Substrates

Auch wenn Gold und Silber durch ihre benachbarte Stellung im Periodensystem vergleichbare elektronische Eigenschaften besitzen, ergibt sich auf Silberoberflächen eine nur schlecht messbare Struktur des *Monolayers*. Auf der Silberoberfläche überwiegen die intramolekularen Wechselwirkungen des Films, wohingegen sich auf Au(111)-Oberflächen sehr regelmäßige Monolagen ausbilden. Auch im Hinblick auf spätere Anwendungen bietet Gold beste Perspektiven: Gold ist hochgradig inert und oxidiert im Gegensatz zu Silber und Kupfer kaum unter Laborbedingungen [30].

Bedeutsam ist auch, dass Gold in der energetisch günstigsten Oberfläche vorliegt, der (111)-Orientierung [31]. Diese erzielt man durch Aufdampfen. Um die Oberflächenbeschaffenheit von *Self-assembled Monolayers* auf Goldoberflächen vermessen zu können, ist es von vorrangiger Bedeutung, dass die Höhenunterschiede auf der Goldoberfläche deutlich geringer sind, als die Thiole lang sind.

Zur Erzeugung solcher ebenen Goldoberflächen bieten sich verschiedene Möglichkeiten an. In der vorliegenden Arbeit wurde in abgewandelter Form nach Hegner [32] verfahren. Das Bedampfen eines Trägers führt zunächst stets zu Oberflächen, die für die gegebenen Zwecke zu rau sind. Die rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer solchen Oberfläche, hier wurde Gold auf einen Siliziumwafer aufgedampft, ist in Abbildung 3-01 zu sehen. Dies gilt auch, wenn man Glimmer mit Gold bedampft. Der Glimmer selbst hingegen hat eine sehr ebene Struktur, wie in Abbildung 3-02 zu erkennen ist. Dampft man nun Gold auf Glimmer, so erhält man eine ebenfalls sehr ebene Goldoberfläche an der Grenzfläche zwischen Gold und Glimmer.

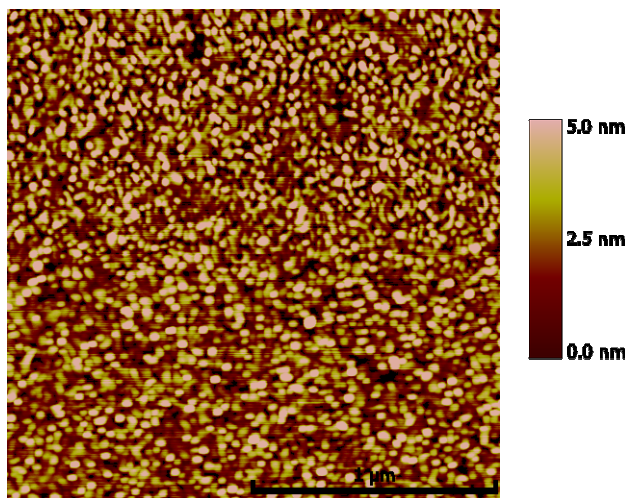


Abbildung 3-01: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer Goldoberfläche, die auf einen Siliziumwafer aufgedampft wurde; vermessen im *Contactmode*.

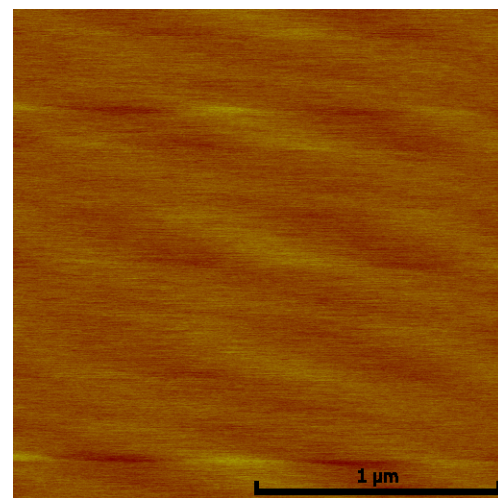
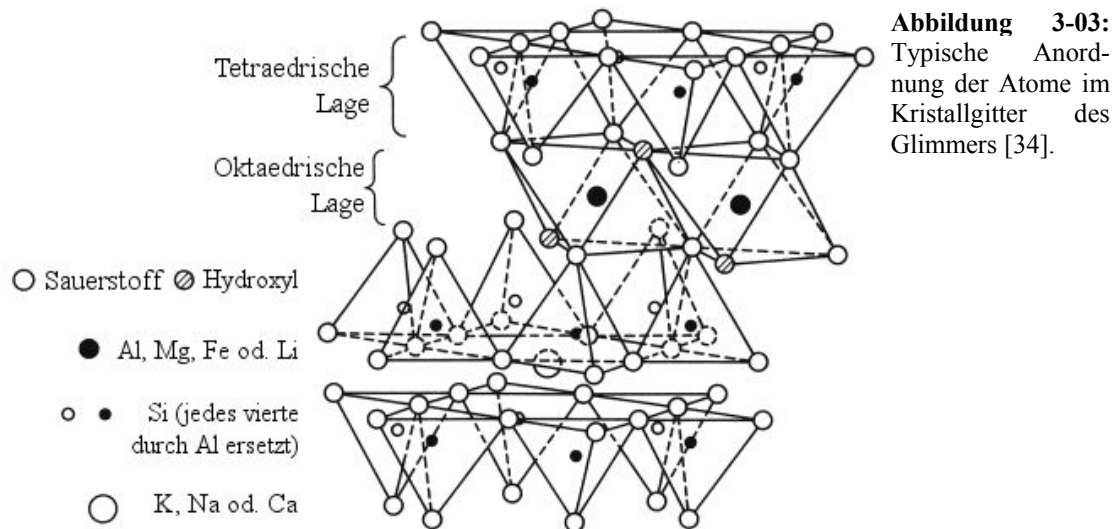


Abbildung 3-02: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer Glimmeroberfläche; vermessen im *Contactmode*.

Um Messungen an dieser Goldschicht, die sich direkt auf dem Glimmer befindet, durchführen zu können, bringt man die Goldschicht zuvor mithilfe eines Epoxidklebers auf eine Rasterkraftmikroskopscheibe auf. Das genaue Verfahren wird in Kapitel 4.1.1 beschrieben.

Der Glimmer zählt zu den Phyllosilicaten (Schicht-, Blattsilicaten) und besitzt nach einer Fläche ausgezeichnet spaltbare, Alkali-, Hydroxyl- und oft auch fluorhaltige Tonerdesilicate. Die allgemeine Summenformel des Glimmers ist $W(X, Y)_{2-3}Z_4O_{10}(OH, F)_2$, wobei W für K, Na, und Ca, oder seltener Ba, Rb, und Cs steht. Die Stelle, die mit X, Y gekennzeichnet ist, wird von zwei Ionen Al, Mg, Fe, oder Li, und seltener von Mn, Cr, und Ti ausgefüllt. Z ist normalerweise Si oder Al, es kann aber auch Fe oder Ti sein. Die Grundeinheit der Glimmerstruktur kann als sandwichartiges Schichtpaket, das zwischen zwei Tetraederlagen mit hexagonaler Symmetrie eine Oktaederlage mit Kationen

enthält, beschrieben werden, wie man in Abbildung 3-03 erkennen kann [33, 34]. Der Glimmer stellt durch seine Struktur einen nahezu ideal ebenen Untergrund dar und ist daher zur Gewinnung ebener Goldoberflächen bestens geeignet.



3.1.2 Herstellung der Monolagen

Geordnete Monolagen von Molekülen auf Oberflächen lassen sich durch Anwendung der Technik nach Langmuir-Blodgett oder durch Adsorption und Selbstorganisation aus der Umgebung herstellen [3]. Die molekulare Ordnung der Langmuir-Blodgett-Filme wird durch (äußeren) Druck erreicht. Diese Methode ist in der Präparation aufwändiger und stellt sehr hohe Anforderungen, beispielsweise an die Sauberkeit der Umgebung. Demgegenüber erfolgt der Selbstordnungsprozess der *Self-assembled Monolayers* auf Grund thermodynamischer Gesetze und endet idealerweise im Energieminimum des Films. Daher sind *Self-assembled Monolayers* nicht nur wesentlich einfacher, sondern auch mit höherer Qualität herzustellen. Der prinzipielle Aufbau der Filme, der in Abbil-

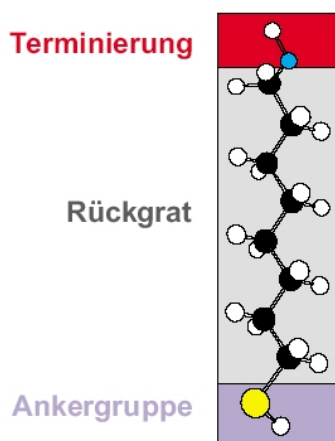
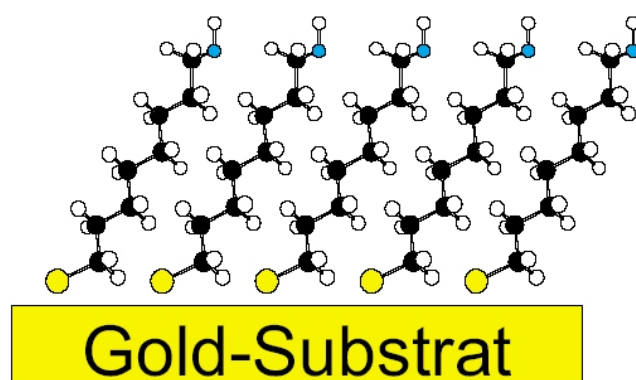


Abbildung 3-04: Prinzipielle schematische Aufbau der *Self-assembled Monolayers* auf Gold [27].



dung 3-04 dargestellt wird, ist dabei immer gleich.

Die Ankopplung des Moleküls an das Substrat erfolgt über eine Ankergruppe. Bei Goldsubstraten ist dies die Thiolgruppe. Das Kohlenwasserstoff-Rückgrat dient als Verbindung zur abschließenden Kopfgruppe, die die Eigenschaften der organischen Oberfläche bestimmt. Das Rückgrat bestimmt gleichzeitig sowohl die Dicke der *Self-assembled Monolayers* als auch anteilig dessen thermodynamische Stabilität.

Self-assembled Monolayers können durch Deposition aus Lösungen oder aus der Gasphase hergestellt werden. Unter Beachtung der jeweils optimalen Konditionen unterscheiden sich die Ergebnisse meist nicht.

Die Herstellung der *Self-assembled Monolayers* aus Lösungen erfolgt durch Einlegen eines Goldsubstrats in Lösung. Bereits nach wenigen Minuten wird die Sättigungsbedeckung der Oberfläche erreicht. Die verbleibende Zeit von ein bis mehreren Stunden steht dem Selbstordnungsprozess zur Verfügung. Da sich dieser Prozess durch das Erreichen der thermodynamischen günstigsten Struktur selbstständig terminiert, wirken längere Präparationszeiten nicht störend. Anschließendes Abspülen mit dem genutzten Lösungsmittel und Trocknen der Probe im Stickstoffstrom beenden die nass-chemische Präparation. Es sollte sich ein Film ausgebildet haben, in dem die Moleküle in einer einheitlichen molekularen Orientierung ähnlich der Abbildung 3-05 (d) vorliegen [35].

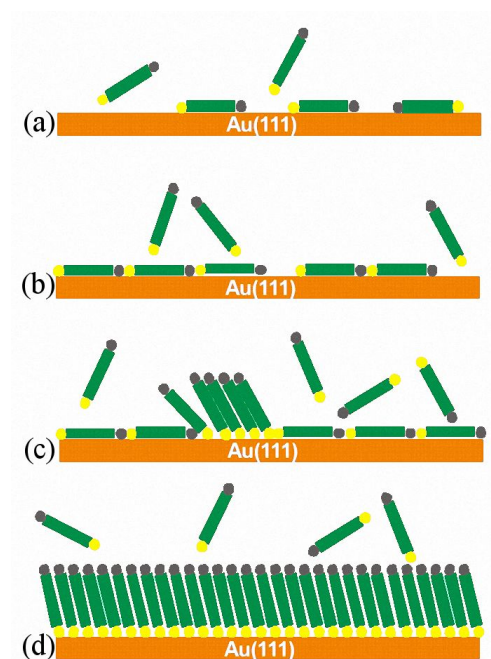
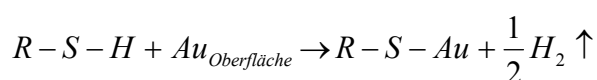


Abbildung 3-05: Schematischer Ablauf der Selbstorganisation [35]. (a) Direkt nach dem Einlegen des Substrates physisorbieren die ersten Thiole an das Substrat. (b) Nach wenigen Minuten ist die Sättigungsbedeckung erreicht. (c) Zunächst beginnt die Selbstorganisation inselweise. (d) Der Prozess endet in einem energetisch günstigen Zustand.

Der Reaktionsweg der Adsorption erfolgt durch Abspaltung des Wasserstoffs vom Schwefel und unter Ausbildung einer Thiolatbindung zum Gold entsprechend folgender Reaktion:



Der energetische Verlauf der Anlagerung ist in Abbildung 3-06 skizziert. Zunächst lagert sich das in der Umgebung vorhandene, freie Organothiol physikalisch an die Goldoberfläche an, wobei ein lokales Energieminimum erreicht wird. Dann spaltet die S-H-Bindung. Die dazu erforderliche Energie entspricht der Höhe der Barriere. Es erfolgt die Chemiesorption unter Ausbildung der Au-S-Bindung. Gleichzeitig diffundiert der nur schwach an die Oberfläche gebundene Wasserstoff, dimerisiert mit einem anderen Wasserstoff und desorbiert [36, 37].

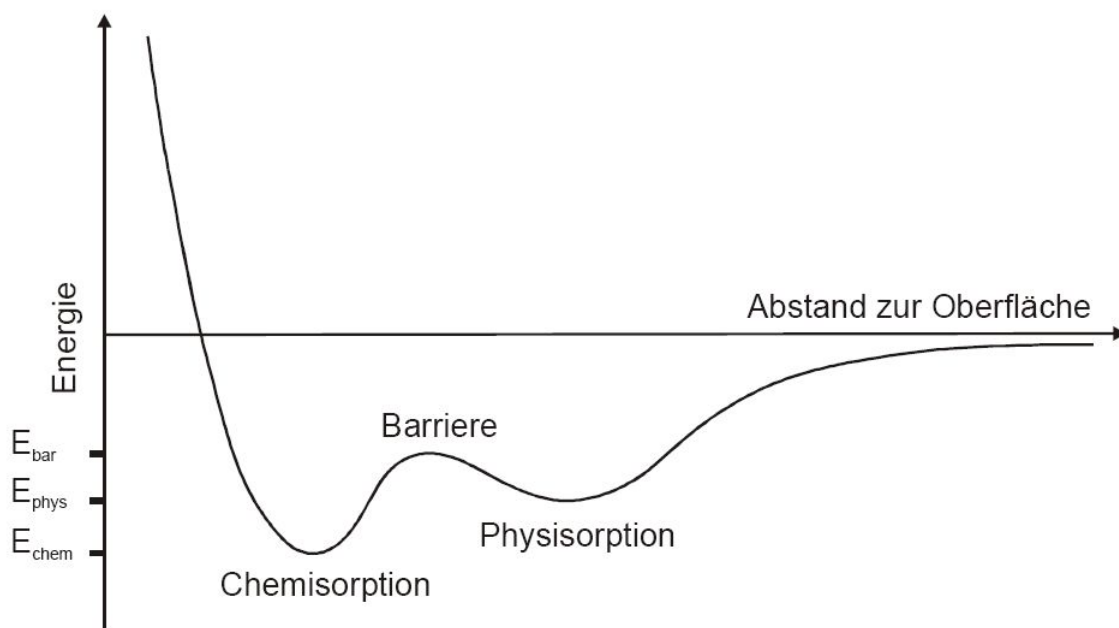


Abbildung 3-06: Schematische Funktion des Abstands zwischen Organothiol und Oberfläche bei der Adsorption aufgetragen gegen die Energie [3].

Die Orientierung der Moleküle zueinander und zur Substratoberfläche bestimmt sich aus der Energieoptimierung der Struktur, die durch die Bildungsenthalpie der Gold-Schwefelbindung dominiert wird. Ausgehend von der hexagonalen Struktur der Goldoberfläche adsorbieren die Schwefelatome der kettenförmigen Organothiole so, dass sie den durch den Platzbedarf der Ketten bedingten minimalen Abstand zueinander besitzen. Da dieser Abstand in der Regel größer ist als der innerhalb des entsprechenden organischen Kristalls, kippen und drehen die Moleküle so, dass sie eine dem Festkörper möglichst adäquate Struktur und Packungsdichte einnehmen [38].

3.2 Rasterkraftmikroskopie

Der Entwicklung des Rasterkraftmikroskops im Jahre 1985 durch Binnig, Quate und Gerber [39] geht die Erfindung des Rastertunnelmikroskops durch Binnig und Rohrer [40] im Jahre 1981 voraus. Beide Technologien, wie auch weitere Entwicklungen,

die zur Abbildung von Oberflächen und deren Eigenschaften eingesetzt werden, zählt man zur Rastersondenmikroskopie.

Die Rastertunnelmikroskopie (*Scanning Tunneling Microscope*, STM) basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt [41, 42, 43, 44], der einen Stromfluss zwischen zwei leitenden Materialien erklärt, auch wenn beide Pole sich nicht berühren. Zum Verständnis dieses Effektes geht man von der Wellennatur der Elektronen aus, die in der Lage sind, eine Potenzialbarriere zu überwinden, wenn eine ausreichend hohe Spannung U_{Tunnel} bei einer ausreichend geringen Barriere vorliegt. Nähert man eine feine Metallspitze auf einen Abstand von unter 1 nm an eine leitende Oberfläche an, so misst man schon vor dem mechanischen Kontakt einen Strom zwischen Spitze und Probe, den sog. Tunnelstrom. Dieser Strom I_{Tunnel} hängt exponentiell von dem Abstand zwischen Oberfläche und Spitze, dem sog. *tunnel-gap*, sowie der Höhe der Tunnelbarriere und der angelegten Spannung U_{Tunnel} ab. Die Barrierenhöhe ergibt sich dabei aus den Austrittsarbeiten von Probe und Spitze sowie aus zusätzlichen Korrekturen. Als grober Richtwert gilt, verringert sich der Abstand Spitze-Oberfläche um 0,1 nm, so verzehnfacht sich der Tunnelstrom. Auf dieser Tatsache beruht die mit dem STM mögliche konkurrenzlose Auflösung. Ein piezoelektrischer Röhrenscanner sorgt dafür, dass eine Metallspitze im Abstand von nur einigen Atomdurchmessern eine elektrisch leitende bzw. halbleitende Oberfläche abrastert. Dieses Bauelement ermöglicht es, dass sich die Spitze in allen drei Raumrichtungen bewegen lässt.

Der Röhrenscanner beinhaltet mehrere Piezoelemente, die so angeordnet sind, dass Bewegungen in die drei Richtungen des Raumes möglich sind. Ein inneres, röhrenförmiges Element sorgt je nach angelegter Spannung für die Bewegung in z-Richtung, vier weitere, paarweise gegenüberliegende Elemente sind für die Bewegung in x- und in y-Richtung verantwortlich. Eine sehr anschauliche Animation eines solchen Röhrenscanners findet sich im Internet [45].

Die Steuerung dieser Bewegung erfolgt dabei durch Anlegen entsprechender Spannungen an den Elektroden der Piezokeramik. Zur Abbildung der Probenoberfläche wird die Spitze zeilenweise über die Probe bewegt und gleichzeitig der Tunnelstrom I_{Tunnel} gemessen. Eine Regelelektronik vergleicht ständig den gemessenen Tunnelstrom mit einem vorgegebenen Sollwert I_{Soll} und verändert die an der Piezokeramik anliegende z-Spannung (U_z) so, dass I_{Tunnel} sich I_{Soll} angleicht. Aus der Spannung U_z erhält man dadurch direkt die Topographie der untersuchten Oberfläche. Die vertikale Auflösung

ist deutlich besser als 0,1 nm, d.h. es können noch Höhenunterschiede von wesentlich weniger als einem Atomdurchmesser detektiert werden. Die laterale Auflösung hängt stark von der Geometrie der verwendeten Tunnelspitze und der Art der untersuchten Oberfläche ab, theoretisch ergibt sich eine erreichbare laterale Auflösung von ca. 0,2 nm.

Aus der Überlegung heraus, dass es auch möglich sein sollte, nicht-leitende Proben vermessen zu können, entwickelten Binnig, Quate und Gerber das Rasterkraftmikroskop.

3.2.1 Grundlagen

Vom grundsätzlichen Aufbau ähneln sich Rastertunnelmikroskop und Rasterkraftmikroskop, bei beiden erfolgt die Bewegung der Sonde durch einen Röhrenscanner. Die Topologie wird ebenfalls aus der Spannung U_z , die an das Piezoelement in z-Richtung angelegt wird, ermittelt. Die Spannung des Rasterkraftmikroskops wird jedoch durch andere Parameter des Regelkreises bestimmt [46, 47, 48].

Im einfachsten Fall liegt die Sonde auf der Probe wie die Nadel eines Schallplattenspielers auf einer Schallplatte. Die Spitze ist am Ende eines Federbalkens befestigt. Wenn sie über das Oberflächenrelief einer Probe rastert, werden die winzigen Auslenkungen des Federbalkens (im Folgenden auch Cantilever genannt) mit einem auf die Rückseite des Cantilevers fokussierten Laserstrahls, der auf dem Federbalken reflektiert wird, detektiert (vgl. Abbildung 3-07). Das Piezoelement wird durch die angelegte Spannung in z-Richtung so gesteuert, dass die Ablenkung des Laserstrahls möglichst nicht vom zuvor festgelegten Sollwert abweicht. Aus der gemessenen z-Spannung werden die rasterkraftmikroskopischen Abbildungen rekonstruiert [45].

Die Kraftmikroskopie eignet sich prinzipiell zur Untersuchung jedes festen Materials, in diversen Umgebungen, wie Gasen, Flüssigkeiten oder im Vakuum. Messungen können bei unterschiedlichen Temperaturen oder in äußeren Magnetfeldern durchgeführt werden. Ein großer Vorteil ist das vor allem für Anwendungen aus der Biologie: Biologische Proben können in einer naturähnlichen Umgebung vermessen werden [49, 50].

Einschränkungen erfährt die Methode allerdings bei der Rauigkeit einer Probe. Oberflächen, die Höhenunterschiede von über 0,2 μm aufweisen, können nur sehr schlecht untersucht werden.

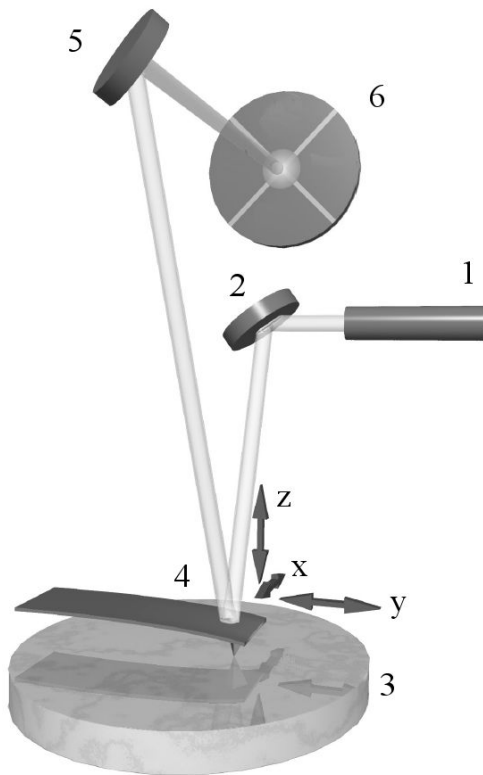


Abbildung 3-07: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops. Der Laserstrahl (1) wird von einem Spiegel (2) auf den Cantilever (4) fokussiert. Die Probe befindet sich auf der Probenhalterung (3). Je nach Topologie der Probe wird der Laserstrahl unterschiedlich durch den Cantilever reflektiert. Über einen Spiegel (5) fällt der Strahl in den positionssensitiven Photodetektor (6), der Veränderungen der Reflexion detektiert [54].

3.2.2 Funktion

Die Sonde des Rasterkraftmikroskops, eine pyramidale oder konische Spitze, ist am Ende des so genannten Cantilevers, dem frei schwingenden Federbalken, befestigt. Die Größe solcher in der Regel aus Silizium oder Siliziumnitrid (SiN) gefertigten Cantilever liegt im Bereich zwischen 100 und 200 μm Länge, 10-25 μm Breite und 0,1-0,2 μm Dicke. Dieser Federarm folgt in guter Näherung dem Hook'schen Gesetz ($F = -k \cdot z$), wobei die Kraftkonstante k , die durch die Beschaffenheit des Hebels gegeben ist, im Bereich von 10^{-3} bis 10^2 Nm^{-1} liegen sollte. Während die Spitze nun in xy-Richtung über die Oberfläche gerastert wird, tritt sie mit dieser in Wechselwirkung. Dadurch wird der Federarm ausgelenkt und die veränderte Reflexion des Laserstrahls durch den positionssensitiven Photodetektor (PSPD) festgestellt. Dieses Signal wird in den Regelkreis eingespeist und im einfachsten Fall wird die z-Spannung am

Piezoelement so verändert, dass der Federarm wieder in die Sollstellung zurückkehrt (*Constant-Force-Mode*). Schematisch ist diese Funktionsweise in Abbildung 3-07 skizziert [51, 52, 53].

Grundsätzlich lassen sich zwei unterschiedliche Modi im Regelkreis realisieren. Entweder sorgt die Elektronik für einen immer konstant ausgelenkten Federarm durch das Anpassen der Höhe von Spitze und Cantilever (*Constant-Force-Mode*) oder die Höhe der Spitze bleibt konstant (*Constant-Height-Mode*), so dass sich die Kraft, die auf den Cantilever wirkt, verändert. Diese Veränderung wird als Höhsignal gespeichert.

Die Wechselwirkungen, die zwischen Spitze und Probenoberfläche auftreten, liegen im Bereich zwischen 10^{-13} und 10^{-4} N und können in kurzreichende und weitreichende Kräfte aufgedgliedert werden [47, 48]. Die weitreichenden Kräfte wechselwirken mit dem makroskopischen Teil der Spitze, der durch den gesamten Spitzenkörper gegeben

ist. Die kurzreichenden Kräfte wechselwirken lediglich mit dem vordersten Teil der Spitze, der nur aus wenigen Atomen gebildet ist und daher als Nanospitze bezeichnet werden kann [55].

Zu den weitreichenden Kräften zählt die van-der-Waals-Kraft. Sie resultiert aus elektrostatischen Wechselwirkungen durch Dipolfuktuationen der Atome. Zufällig kann durch Schwankungen ihrer Verteilung ein temporäres Dipolmoment entstehen, das zeitlich gemittelt jedoch Null ist. Ein Atom, das ein temporäres Dipolmoment besitzt, kann ein Dipolmoment eines benachbarten Atoms induzieren, so dass eine attraktive Wechselwirkung zwischen beiden entsteht. Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Atomen fällt mit r^{-6} ab und entspricht der Wechselwirkung zwischen zwei permanenten Dipolen.

Elektrostatische Kräfte spielen bei der Kraftmikroskopie von Isolatoren eine wichtige Rolle. Sie werden durch Oberflächenladungen hervorgerufen, die beispielsweise während des Spaltens erzeugt werden und aufgrund der Isolatoreigenschaft sehr schlecht oder gar nicht abfließen können. Diese Oberflächenladungen induzieren in den verwendeten leitfähigen Spitzen Ladungen, so dass es zu einer weitreichenden attraktiven, elektrostatischen Kraft kommt.

Magnetische Kräfte lassen sich durch ferromagnetisch funktionalisierte Spitzen detektieren. Sie erfahren dann durch elektrische Feldlinien eine Anziehung oder Abstoßung. Solche Spitzen kamen in der vorliegenden Arbeit nicht zum Einsatz.

Kapillarkräfte spielen bei Messungen unter Laborbedingung eine entscheidende Rolle. Durch die natürliche Feuchtigkeit der Luft befinden sich immer wenige Moleküllagen Wasser auf den Probenoberflächen, vor allem, wenn sie hydrophil funktionalisiert sind. Bei der Annäherung der Spitze an die Oberfläche taucht die Spitze in den Wasserfilm ein. Die resultierenden von Spitzenradius abhängigen Kapillarkräfte können nur unter Vakuum vermieden werden.

Unter den Nahwirkungskräften, auch im Gegensatz zu den weitreichenden Kräften als kurzreichend bezeichnet, sind Repulsion, Chemie- und Physisorption, Adhäsion, Reibung sowie elastische und plastische Deformation zu verstehen. Die chemische Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche ist sehr komplex. In diese gehen die eben genannten Wechselwirkungen aller Spitzen- und Oberflächenatome in Abhängigkeit von Spitzen- und Oberflächengeometrie ein. Sie muss zum Verstehen quantenmecha-

nisch behandelt werden, so dass die Berechnung durch numerische Simulationen erfolgt. Dabei werden verschiedene Ansätze benutzt, wie beispielsweise die Hartree-Fock-Theorie. Die Berechnung der chemischen Wechselwirkung beschreibt Foster sehr detailliert [56].

Durch das Funktionalisieren von Oberfläche und Spitze mit *Self-assembled Monolayers* kann man die Wechselwirkung zwischen beiden messbar verstärken. Es sind vor allem die van-der-Waals-Kräfte und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die, je nach Beschaffenheit der Monolage, auftreten.

Mit dem Lennard-Jones-Potenzial V_{LJ}

$$V_{LJ}(r) = \frac{\alpha}{r^{12}} - \frac{\beta}{r^6} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

können näherungsweise die Wechselwirkungen von Spitze und Oberfläche beschrieben werden. Stark vereinfacht betrachtet man nur zwei Atome. Die attraktiven und repulsiven Kräfte sind in Abhängigkeit zum Abstand gegeben. Der erste Term beschreibt die Repulsion, sie kommt durch die Überlappung der Elektronen zustande. Der zweite Term stellt unter anderem die attraktiven Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der beiden Teilchen dar. Beträgt der Abstand zwischen beiden Atomen bzw. Spitze und Oberfläche weniger als ein Nanometer, nehmen die repulsiven Kräfte mit abnehmendem Abstand sehr stark zu. Der Grund hierfür liegt zum einen in der Coulombabstoßung der nicht mehr vollständig abgeschirmten Atomkerne und zum anderen in der Pauliabstoßung von überlappenden Elektronenwellenfunktionen: Nach dem Pauliprinzip dürfen Elektronen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen, so dass Energie aufgebracht werden muss, um Elektronen in andere höhere Quantenzustände zu heben.

In Abbildung 3-08 ist das Gesamtpotenzial V_{eff} aller eben beschriebenen Kräfte, die auf die Spitze wirken, skizziert. Es setzt sich aus den weitreichenden (I) und kurzreichenden Kräften (II) zusammen. Die attraktiven Kräfte bilden dabei das Potenzial V_{attr} (zweiter Term des

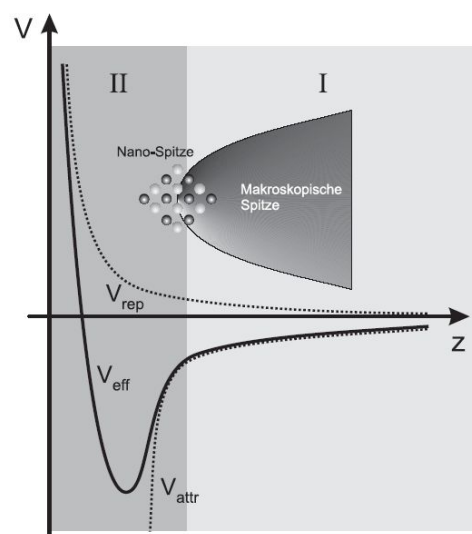


Abbildung 3-08: Auftragung des Gesamtpotenzials der auf die Spitze wirkenden Kräfte [54].

Lennard-Jones-Potenzials) die repulsiven Kräfte das Potenzial V_{rep} (erster Term). Beide Potenzialverläufe sind durch gepunktete Kurven wiedergegeben. In großen Entfernungen nimmt das Gesamtpotenzial V_{eff} zunächst langsam ab, gefolgt von einem steilen Potenzialabfall aufgrund der starken chemisch attraktiven Kräfte. Dieser wird nach wenigen zehntel Nanometer aufgrund größer werdender repulsiver Kräfte aufgehalten. Letztere Kräfte sorgen dafür, dass das Potenzial ein Minimum erreicht und daraufhin steil ansteigt [54].

3.2.3 Modi und Hilfsmittel

Der *Non-Contact-Mode* kann nur im Vakuum angewendet werden, da die Spitze in geringem Abstand von der Oberfläche über die Probe gerastert wird. Unter Laborbedingungen wäre ausschließlich ein auf der Probe haftender Wasserfilm messbar. Der *Contactmode* wird in der Regel als *Constant-Height-Mode* benutzt. Während die Spitze die Oberfläche abrasiert und die repulsiven Kräfte für eine gewisse Verbiegung des Federbalkens sorgen, führt jede Erhebung zu einem noch stärker verbogenen Balken. Der auf den Federarm fokussierte Laserstrahl wird durch den Cantilever nun auf einen anderen Bereich des positionssensitiven Photodetektors reflektiert. Diese Veränderung führt im Regelkreis zu einer Nachregulierung der Höhe von Arm und Spitze genau so weit, dass der Laserstrahl wieder auf die Sollposition reflektiert wird.

Die Geschwindigkeit, mit der der Regelkreis den Sollwert wieder einstellt, wird durch die Regulierung der drei unterschiedlichen *gains* bestimmt. Je größer diese *gains* sind, desto schneller wird der Sollwert erreicht. Ein zu hoher *gain* versetzt den Cantilever allerdings in Eigenschwingungen, die die Messung sehr stark beeinträchtigen und daher vermieden werden müssen [57].

Soll weder im Vakuum gemessen noch durch die Spitze die Oberfläche zerkratzt werden, kann durch die Entwicklung des Dynamischen Rasterkraftmikroskops in einem weiteren Modus gemessen werden. Dort wird der Federbalken mit der Spitze in Schwingungen versetzt. Wenn sich die schwingende Spitze der Probe annähert, ändert sich die Schwingungsfrequenz des Federbalkens. Dies geschieht schon, wenn sie noch über der Probe schwingt, sie also nicht berührt. Die Sonde wird an jedem Messpunkt wieder so weit von der Probenoberfläche entfernt, bis eine konstante Schwingungsfrequenz eingestellt ist. Mit dieser Methode des Nicht-Kontakt-Modus gelang es 1995 zum ersten Mal, auch mit einem Rasterkraftmikroskop einzelne Atome abzubilden. Insbe-

sondere zur Untersuchung von Elastizität und Adhäsion eines Materials wird der sog. *Tappingmode* verwendet, bei dem die schwingende Spitze die Oberfläche bei jeder Schwingung leicht berührt [48].

Bei der Messung im *Lateral-Force-Mode* (im Folgenden auch *Forcemode* genannt) ist es möglich, die unterschiedlichen Reibungseigenschaften einer Oberfläche abzubilden. Dies ist insbesondere dann aussagekräftig, wenn die Oberfläche eben, aber heterogen ist. Wie im normalen *Contactmode* wird die Spitze in x-y Richtung über die Probe bewegt, der Laserstrahl ist auf den Cantilever fokussiert und wird an diesem reflektiert.

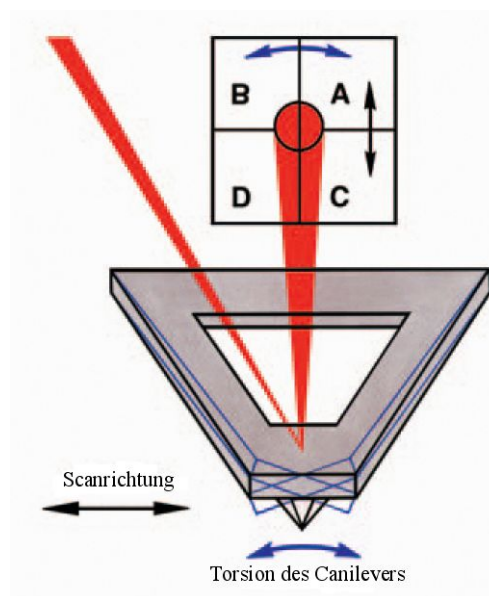


Abbildung 3-09: Schematische Abbildung des Cantilevers (Frontansicht). Eine Torsion des Federbalkens führt zur Verkipfung des Laserstrahls [58].

Die Abbildung der Topologie erfolgt durch die Veränderung des Lasersignals, das durch Verbiegung des Federarms oberhalb oder unterhalb des ursprünglichen Signals auf den Detektor fällt. Dieser positionssensitive Photodetektor kann jedoch nicht nur eine Verbiegung des Balkens, sondern auch eine Verkipfung oder Torsion detektieren. Eine Zunahme der Torsion ist durch eine höhere Reibung bedingt. Da der Detektor, wie in Abbildung 3-09 zu sehen, vier Quadranten besitzt, kann er gleichzeitig die Topologie und die Reibung aufzeichnen [58].

Eine spezielle Anwendung des *Forcemode* ist die *Chemical Force Microscopy* (CFM). Hier von spricht man, wenn die Spitzen durch eine

chemische Substanz funktionalisiert wurden und man beim Rastern die Adhäsion zwischen den Substanzen auf Spitze und Probe untersucht [59].

Eine Kraft-Abstandskurve spiegelt die Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche bei der Annäherung wider. In Abbildung 3-10 sind die einzelnen Phasen skizziert, Abbildung 3-11 zeigt eine Kraft-Abstandskurve. Die Ziffern der Phasen sind in der Kurve angegeben. Diese lässt sich mit dem Rasterkraftmikroskop aufzeichnen, indem man zunächst die Spitze vorsichtig an die Oberfläche annähert (1). Ist der Abstand noch groß genug, wird keine Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze zu detektieren und der Cantilever unverbogen sein. Wird die Piezoeinheit des Scanners ausge-

dehnt, nähert sich die Spitze der Oberfläche an, so dass die attraktiven Kräfte zwischen Oberfläche und Spitze immer größer werden.

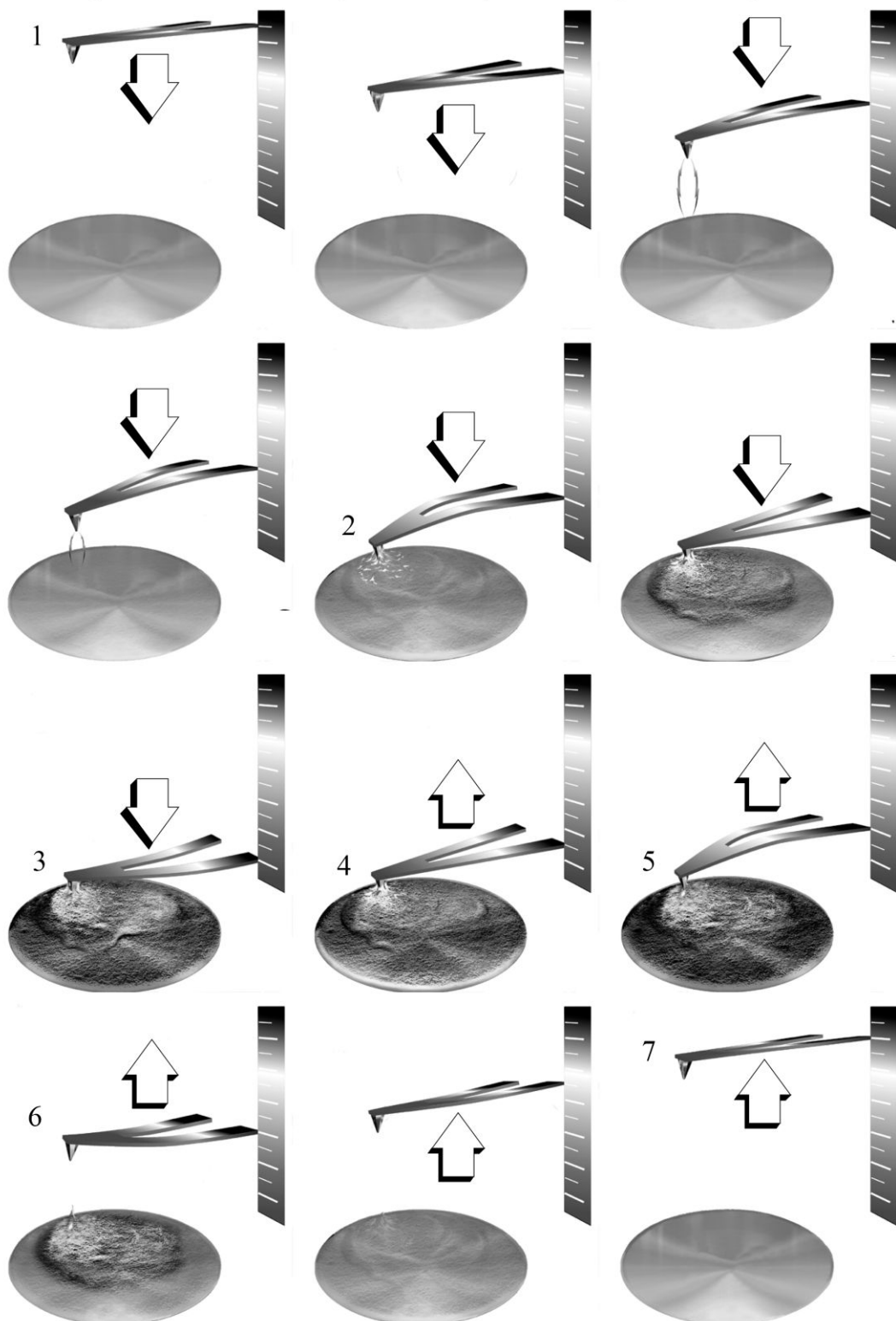


Abbildung 3-10: Interaktion zwischen Spitze und Probe während der Aufzeichnung einer Kraftabstandskurve [60].

Der Cantilever biegt sich zur Oberfläche hin, bis die Spitze am sog. *Snap-To-Contact*-Punkt mit der Oberfläche in Berührung tritt (2). Wird der Piezo weiter ausgedehnt, sorgen die repulsiven Kräfte dafür, dass der Cantilever nun in die entgegengesetzte Richtung gebogen wird (3). Die Steigung in der Kurve spiegelt die Sensivität des Messsystems wider. Zieht sich der Piezo wieder zusammen, wird die Verbiegung des Cantilevers von der Oberfläche weg geringer (4), dann aber in umgekehrter Richtung erneut stärker, da durch die adhäsiven Kräfte Spitze und Oberfläche „kleben“ (5). Unter Laborbedingungen ist auf der Oberfläche ein Wasserfilm, so dass die adhäsiven Kräfte fast ausschließlich kapillare Kräfte sind. Am *Snap-Back*-Punkt (6) ist die Verbiegung des Federbalkens so groß, dass die Spitze plötzlich den Kontakt verliert und von der Oberfläche „zurück schnappt“ (7). Der Cantilever ist dann wieder unverbogen.

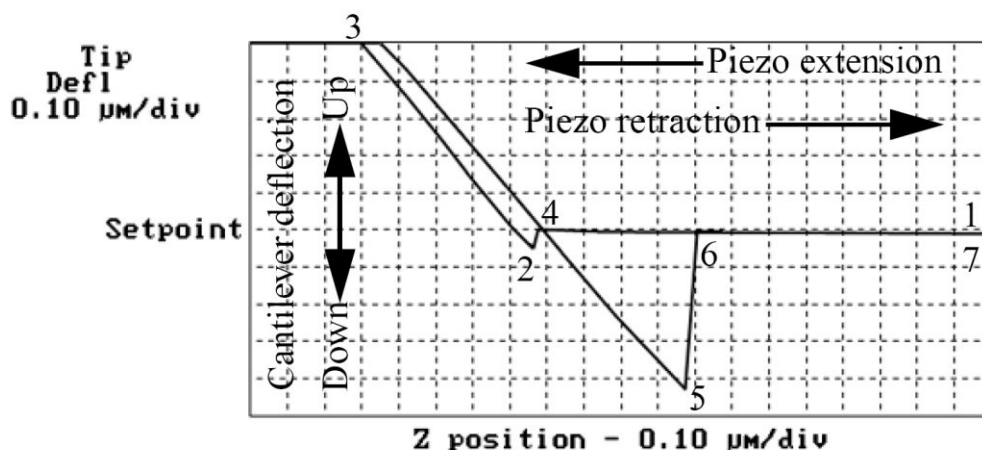


Abbildung 3-11: Beispielfhafte Kraftabstandskurve, die korrespondierenden Interaktionen von Spitze und Oberfläche (Ziffern 1-7) finden sich in Abbildung 3-10 wieder [60].

Aus dem Grad der Verbiegung des Federarms lässt sich unter Einbeziehung der Kraftkonstante des Cantilevers und der Sensivität des Systems die Adhäsionskraft zwischen Oberfläche und Spitze berechnen. Die im Kapitel 5 ermittelten Werte wurden auf diese Weise errechnet. Die Rechenwege finden sich im Anhang (vgl. Kapitel 9.2).

Aus solchen Kraft-Abstands-Kurven lässt sich simultan zur Topographie die Adhäsion einer Probenoberfläche ermitteln. Dies nennt man *Force-Volume-Mode*, in Anlehnung an die Kraft, die man als dritte Dimension neben der Topographie ermittelt. Diese *Force-Volume*-Messungen ermöglichen Aussagen über das Adhäsionsverhalten in großer lateraler Auflösung [61, 60].

Einige Messungen wurden mithilfe der Flüssigkeitszelle durchgeführt. Diese bietet die Möglichkeit, dass sich sowohl Probe als auch der Cantilever mit Halterung komplett in

Flüssigkeit befinden. Die Messeinheit ist durch eine speziell für diesen Zweck konzipierte Halterung für den Cantilever, die von einer Dichtung umgeben ist, geschützt. Die Messung wurde zunächst mit der Flüssigkeitszelle, aber ohne Flüssigkeit und anschließend mit Flüssigkeit durchgeführt. Die Probe befand sich dabei in einer Petrischale.

In der vorliegenden Arbeit wird zu jeder Abbildung auch der RMS-Wert (auch R_{RMS} genannt, *Root Mean Square*) angegeben. Dieser lässt eine Aussage über die Rauigkeit einer Oberfläche zu. Der RMS-Wert bestimmt sich aus

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} (Z_i - \bar{Z})^2} \quad \text{Gleichung 3-2}$$

Hierbei ist Z_i die Strukturhöhe, Z_{quer} der Mittelwert über alle Strukturhöhen und N die Zahl der Messpunkte [62, 63].

Der RMS-Wert ist die Standardabweichung der Strukturhöhen und sowohl von der Beschaffenheit der Oberfläche als auch von der Bildgröße abhängig. In der vorliegenden Arbeit gelten Goldoberflächen von $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ mit einem RMS-Wert $< 0,1 \text{ nm}$ als eben, Oberflächen mit einem RMS-Wert $> 0,4 \text{ nm}$ als rau.

4 Methodik

Nachfolgend werden alle verwendeten Geräte, Materialien und Methoden zur Präparation der *Self-assembled Monolayers* und ihrer Charakterisierung durch Rasterkraftmikroskopie beschrieben.

4.1 Präparation der *Self-assembled Monolayers*

4.1.1 Herstellung der Goldoberflächen

Bei der Präparation der Goldoberflächen kamen die in Tabelle 4.1 aufgeführten Produkte zum Einsatz.

Substanz	Summenformel	Reinheit	Hersteller	Bemerkung
Glimmer	./.	./.	Plano	aus Muskovit
Gold, Nuggets	Au	99,99 %	Chempur	wurde standardmäßig eingesetzt
Gold, Draht	Au	99,9995 %	Alpha	wurde für Oberfläche in Abbildung 5-03-B verwendet (Auswirkung der Reinheit auf die Oberflächenbeschaffenheit)
Gold, Draht	Au	99,99 %	Heraeus	wurde für Oberflächen in Abbildung 5-06-A & B sowie 5-07-A verwendet (Aufdampfen in der GSI).
Ethanol p. A.	C ₂ H ₅ OH	99,8 %	Roth	wurde standardmäßig eingesetzt
Ethanol HPLC	C ₂ H ₅ OH	99,9 %	Roth	
Salpetersäure p. A.	HNO ₃	65 %	Roth	
Epotek 377	./.	./.	Polytec	Zweikomponentenkleber auf Epoxidbasis
Rasterkraftmikroskopscheiben	./.	./.	Plano	
Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	99,8 %	Merck	
RBS-50 Lösung	./.	pH 13,6	Roth	Reinigungskonzentrat, enthält NaOH

Tabelle 4-1: Auflistung aller verwendeter Chemikalien und Materialien unter Angabe von Reinheit und Hersteller.

4.1.1.1 Aufdampfen des Goldes

Es wurde mit der Aufdampfanlage Unimax 300 von Heraeus-Leybold aufgedampft. Unter dem Rezipienten ist eine drehbare Halterung für das Substrat und ein Wolframschiffchen für die zu verdampfende Substanz vorhanden. Der frisch gespaltene Glimmer wurde in die dafür vorgesehene Halterung eingebaut, die Goldnuggets in das Wolframschiffchen gegeben. Das Aufdampfen erfolgte stets bei einem Vakuum von ca. 10^{-5} mbar, bei einer Aufdampfgeschwindigkeit von 5-8 nm/s. Das Schiffchen wurde thermisch bis zur Rotglut erhitzt. Die Schichtdicke betrug ca. 170 bis 220 nm. Der bedampfte Glimmer wurde bis zur weiteren Verwendung im Exsikator mit Trockenmittel aufbewahrt.

Eine Charge Glimmer wurde im Targetlabor der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI), Darmstadt durchgeführt. Dort kam eine Edwards Auto 306 Aufdampfanlage mit Elektronenstrahlverdampfer zum Einsatz. Das Gold befand sich in einem wassergekühlten Kupfertiegel, der mit einem Kohlenstofftiegel ausgekleidet war, um die Wärmeleitfähigkeit zu reduzieren. Das Vakuum lag bei $4,8 \cdot 10^{-6}$ mbar. Die Aufdampfgeschwindigkeit betrug 1-2 nm/s, die Schichtdicke des Glimmers belief sich auf ca. 200 nm. Während des ersten Aufdampfvorgangs wurde der Glimmer mit einem rückseitig angebrachten Quarzstrahler auf ca. 260 °C erhitzt, während des zweiten wurde er nicht erhitzt.

Die in Abbildung 5-07-A gezeigte Goldoberfläche wurde auf einen, mit Tensid beschichteten, Glasträger aufgedampft. Hierbei kam eine BA 510 Aufdampfanlage von Balzers, Lichtenstein, zum Einsatz. Bei einem Vakuum von $1,6 \cdot 10^{-6}$ mbar wurde das Gold im Wolframschiffchen thermisch verdampft. Die Aufdampfgeschwindigkeit betrug 10-15 nm/s, die Schichtdicke 1,6 µm.

4.1.1.2 Reinigen der Rasterkraftmikroskopscheiben

Vor der Reinigung der Rasterkraftmikroskopscheiben, wurden zunächst die verwendeten Glasgeräte gereinigt. Tabelle 4-2 gibt eine Übersicht, welche Reinigungsschritte vorgenommen wurden.

Anwendung	Dauer	Lösung	Bedingung
Aufbewahren	12 Stunden	RBS-Lösung	Raumtemperatur
Spülen	./.	dest. H ₂ O	./.
Aufbewahren	4 Stunden	verdünnte HNO ₃	Raumtemperatur
Spülen	./.	dest. H ₂ O	./.
Beschallen	15 min	dest. H ₂ O	Ultraschallbad
Spülen	./.	Millipore® H ₂ O	./.
Trocknen	60 min	./.	Trockenschrank bei 70 °C

Tabelle 4-2: Auflistung der Schritte zur Reinigung der Glasgeräte, die für die Reinigung der Rasterkraftmikroskopscheiben verwendet wurden.

Zur Reinigung der Rasterkraftmikroskopscheiben wurden diese so in Bechergläser gelegt, dass sie sich nicht bedeckten und im Ultraschallbad mit unterschiedlichen Lösungen beschallt sowie zwischendurch immer gespült. Die exakten Lösungen und Zeiten sind der Tabelle 4-3 zu entnehmen.

Behandlung im Ultraschallbad			Anschließende Reinigung
Zyklen	Dauer [min]	Chemikalie	Spülagenz
2	5	RBS-Lösung	Millipore® H ₂ O
2	5	Ethanol p. A.	Millipore® H ₂ O
2	5	Millipore® H ₂ O	Millipore® H ₂ O
2	20	SC1-Lösung ⁵	Ethanol p.A.

Anschließend wurden die Rasterkraftmikroskopscheiben in Ethanol p. A. aufbewahrt.

Tabelle 4-3: Auflistung der Schritte zur Reinigung der Rasterkraftmikroskopscheiben.

Des weiteren wurden Rasterkraftmikroskopscheiben in einem vereinfachten Prozess gereinigt, dass heißt es fand keine Reinigung der Glasgeräte statt. Die Reinigung der Rasterkraftmikroskopscheiben wurde, wie in der folgenden Tabelle 4-4 erläutert, durchgeführt.

⁵ Die SC1-Lösung wird stets frisch aus H₂O₂, NH₃ und H₂O im Verhältnis 1:4:20 hergestellt.

Anwendung	Dauer	Lösung	Bedingung
Aufbewahren	4 Stunden	RBS-Lösung	Raumtemperatur, die Rasterkraftmikroskopscheiben sollten sich gegenseitig nicht bedecken
Beschallen	10 min	dest. H ₂ O	Raumtemperatur, im Ultraschallbad
Spülen		Ethanol p. A.	
Anschließend wurden die Rasterkraftmikroskopscheiben in Ethanol p. A. aufbewahrt.			

Tabelle 4-4: Auflistung der Schritte zur vereinfachten Reinigung der Rasterkraftmikroskopscheiben.

4.1.1.3 Aufkleben und Ablösen der Rasterkraftmikroskopscheiben

Der mit Gold bedampfte Glimmer wurde auf der vergoldeten Seite mit Hilfe eines Glasstabes mit einem kleinen Tropfen des zuvor angerührten Zweikomponenten-Klebers EpoTek® 377 versehen, auf den Tropfen wurde die zuvor gereinigte Rasterkraftmikroskopscheibe gelegt. Das „Glimmer-Gold-Kleber-Rasterkraftmikroskopscheiben-Sandwich“ wurde 120 min bei 150 °C getrocknet.

Zum Ablösen der Rasterkraftmikroskopscheiben vom Glimmer wurde das Sandwich in ein Becherglas mit Tetrahydrofuran (THF) gelegt, und mit einem Uhrglas abgedeckt, so dass das Sandwich komplett mit Flüssigkeit bedeckt blieb. Nach ca. 60 min löste sich die Rasterkraftmikroskopscheibe von alleine vom Glimmer. Das Gold befand sich dann auf der Rasterkraftmikroskopscheibe und nicht mehr auf dem Glimmer. Anschließend wurden die Rasterkraftmikroskopscheiben mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet, sie wurden staubfrei im Exsikator gelagert. Hierbei wurden die Rasterkraftmikroskopscheiben beschriftet, um jede Probe eindeutig der Herstellung zuordnen zu können.

4.1.2 Präparation der Monolagen

Zur Präparation der Monolagen wurden die in Tabelle 4-5 aufgeführten Chemikalien verwendet.

Substanz	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Undekan-1-thiol	HS-C ₁₀ H ₂₀ -CH ₃	98 %	Aldrich
Hexadecan-1-thiol	HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃	90 %	Lancaster
Octadecan-1-thiol	HS-C ₁₇ H ₃₄ -CH ₃	95 %	Fluka
11-Mercapto-undecansäure	HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH	95 %	Aldrich

Tabelle 4-5: Auflistung der zur Präparation der Monolagen eingesetzten Chemikalien.

Für die Lösungen wurden jeweils 50 ml der Lösung in unterschiedlichen Konzentrationen angesetzt. Die beiden flüssigen Thiole konnten direkt in das Lösemittel pipettiert werden. Für die Feststoffe hätte eine Einwaage der benötigten Menge einen zu hohen Fehler beinhaltet, daher wurde diese Lösung erst in zehnfacher Konzentration angesetzt und anschließend verdünnt. Diese fertigen Lösungen wurden in ein verschließbares Gefäß gegeben und die mit Gold versehenen Rasterkraftmikroskopscheiben für 48 h in die Flüssigkeit gegeben. Anschließend wurden die Rasterkraftmikroskopscheiben an Luft getrocknet und im Exsikator aufbewahrt. Die Einwaage der Substanzen ist in Tabelle 4-6 wiedergegeben.

Zur Präparation der Spitzen wurden zwei Cantilever, die eine Goldbeschichtung besaßen mit in die 0,5 mmol Lösung gelegt und ebenfalls 48 h darin aufbewahrt.

	5 mmol	1 mmol	0,5 mmol	0,1 mmol	Dichte
HS-C ₁₀ H ₂₀ -CH ₃ (188,37)	56,0 µl	11,2 µl	5,6 µl	1,1 µl	0,841g/cm ³
HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃ (258,51)	76,9 µl	15,4 µl	7,7 µl	1,5 µl	0,84g/cm ³
HS-C ₁₇ H ₃₄ -CH ₃ (286,27)	71,6 mg	14,3 mg	7,2 mg	1,4 mg	./.
HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH (218,36)	54,5 mg	10,9 mg	5,5 mg	1,1 mg	./.

Tabelle 4-6: Auflistung der verwendeten Mengen Thiol für die Herstellung entsprechend konzentrierter Lösungen. Die Feststoffe wurden allerdings zunächst in höherer Konzentration in Lösung gebracht und anschließend entsprechend verdünnt, um Wiegefehler zu minimieren.

4.2 Charakterisierung der *Self-assembled Monolayers*

Alle rasterkraftmikroskopischen Abbildungen dieser Arbeit wurden mit dem Rasterkraftmikroskop Dimension 3100™, Digital Instruments, Santa Barbara und einem Nanoscope IIIa Controller aufgenommen. Das Rasterkraftmikroskop nutzt einen Rohrpiezoscanner zur Bewegung der verwendeten Messspitzen. Die Rasterkraftmikroskoptraceschreiben wurden auf dem Probenhalter durch Unterdruck befestigt. Durch ein optisches Mikroskop konnte die Auswahl der vermessenen Fläche erfolgen. Das Gerät wurde mit der Software Nanoscope® III, Version 5.12r3 von Digital Instruments gesteuert. Es wurden für die unterschiedlichen Messmodi verschiedene Spitzen benutzt, deren Eigenschaften in der Tabelle 4-7 aufgeführt sind.

Modus	<i>Tappingmode</i>	<i>Contactmode</i>	Funktionalisierte Spitzen	<i>Force-Volume- Mode</i>
Bezeichnung	LOT 2B0 504	DNP-S Veeco Nanoprobe	NPG-20 Veeco, Nanoprobe	
Material	Siliziumnitrid	Siliziumnitrid	Siliziumnitrid	Im <i>Force-Volume-Mode</i> wurden für die Messungen mit nicht funktionalisierten Spitzen die DNP-S benutzt. Für Messungen mit funktionalisierten Spitzen die NPG-20
Radius der Spitze	15 nm (nominal) 35 nm (maximal)	20 nm (nominal) 40 nm (maximal)	20 nm (nominal) 60 nm (maximal)	
Winkel der Spitze	18°	35°	35°	
Länge*Breite des Catilevers	15*150 µm	180*33 µm	180*33 µm	
Kraftkonstante	34-85 N/m	0,12 N/m	0,12 N/m	
Resonanzfrequenz	279-377 kHz	20-26 kHz	20-26 kHz	
Sonstiges		./.	Beschichtung: 60nm Au	

Tabelle 4-7: Auflistung der verwendeten Spitzen zur Messung mit dem Rasterkraftmikroskop.

4.2.1 Bildbearbeitung

Die Abbildungen wurden mit der Software Nanoscope® III, Version 5.12r3[©] 2001 von Digital Instruments bearbeitet und ausgewertet. Es wurde ausschließlich die Bildqualität verbessert, nicht aber die Information der Abbildung verfälscht. Die Funktion „*planfit*“ korrigiert Verkippungen der Topographiegrundfläche, die durch schiefe Probenlage zustande kommt. Die Steigung der Bildebene wird hierbei von dieser subtrahiert. Diese Funktion „*flatten*“ wurde bei alle Abbildungen angewendet. Sie glättet die Topogra-

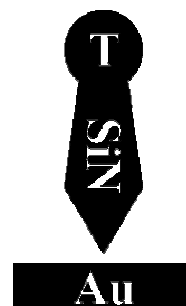
phiegrundfläche, die durch Laserintensitätsschwankungen und -interferenzen gewellt oder gebogen erscheinen kann. Durch einen Algorithmus zweiter Ordnung wurden alle Abbildungen geglättet. Äußere Einflüsse oder ein „hängen bleiben“ der Spitze an der Oberfläche führen zu Störungen, die auf einzelne Linien beschränkt sind. In wenigen Fällen wurden solche Stellen mit der Funktion „*erase scan line*“ gelöscht, indem die Software Daten aus den angrenzenden Linien mittelt und somit der fehlerhafte Wert überzeichnet wird. Die Werte der Kraftabstandskurven wurden zur in Kapitel 5 durchgeführten Extrapolation in MS Excel importiert und verarbeitet. Die entstandenen Kurven befinden sich im Anhang (vgl. Kapitel 9.2).

5 Experimente und Ergebnisse

Die in dieser Arbeit dargestellten, rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen erscheinen auf den ersten Blick sehr ähnlich, was den im Folgenden zu ziehenden Vergleich erschwert. Um aussagekräftige Ergebnisse aus den Aufnahmen abzuleiten, werden ausschließlich die Aufnahmen verglichen, die sich in wenigen, im Idealfall nur in einem Parameter unterscheiden. Damit schon beim Betrachten der Aufnahmen erkennbar ist, in welchem Modus, mit welcher Spitze und auf welcher Oberfläche die Messung ausgeführt wurde, soll ein einfaches Piktogramm mit Hilfe eines Buchstabencodes erste Orientierung bieten. Alle Informationen werden ebenfalls in der Bildbeschreibung aufgeführt.

Es wurde in drei unterschiedlichen Modi gemessen, die ausführlich im Theorieteil (vgl. Kapitel 3.2.3) erläutert sind. Im Piktogramm zeigt oberhalb der stilisierten Spitze der Anfangsbuchstabe des Modus an, ob die Abbildung im *Tappingmode* (**T**), im *Contactmode* (**C**) oder im *Frictionmode* (**F**) aufgezeichnet wurde.

In der Spitze des Piktogramms erkennt man eine unbehandelte Siliziumnitridspitze an der Abkürzung **SiN**, goldbeschichtete Spitzen, die mit *Self-assembled Monolayers* funktionalisiert sind, wurden, wenn die verwendeten Thiole eine hydrophile Endgruppe tragen, mit **COOH** innerhalb der skizzierten Spitze gekennzeichnet, wenn die Thiole eine hydrophobe Endgruppe besitzen, findet sich dort stattdessen ein **CH₃**.



Die Unterscheidung der Oberflächen erfolgt analog. Unterhalb der Spitze findet man im Piktogramm einen Hinweis auf deren Beschaffenheit. Goldschichten ohne Monolage werden dort mit **Au** gekennzeichnet. Befinden sich *Self-assembled Monolayers* aus Thiolen mit hydrophiler Endgruppe auf der vermessenen Probe, so erkennt man das im Piktogramm an einem **COOH**. Waren es Thiole mit hydrophober

Endgruppe, wird dies durch ein **CH₃** angezeigt. Das Piktogramm in der Abbildung 5-01 beschreibt zur Veranschaulichung eine Aufnahme einer Goldschicht im *Tappingmode* mit einer Siliziumnitridspitze.

Alle Abbildungen sind nummeriert, die erste Ziffer zeigt das Kapitel an, die zweite und dritte die fortlaufende Nummer. Die jeweils miteinander verglichenen Abbildungen sind

Abbildung 5-01:
Piktogramm zur schnellen Erfassung von Messmodus, sowie Beschaffenheit der Spitze und Oberfläche.

lateinisch durchbuchstabiert. Die RMS-Werte der Abbildungen sind zur besseren Übersicht jeweils in einer Tabelle analog der Anordnung der Abbildungen angegeben.

Der RMS-Wert wird von der benutzten Software Nanoscope® III, Version 5.12r3 © 2001 von Digital Instruments geliefert. In Abbildungen, die große Unebenheiten aufweisen, wurde der RMS-Wert insofern angepasst, als dass bestimmte Bereiche aus der Berechnung des Wertes herausgenommen wurden. Diese Bereiche sind auf der Abbildung mit durchkreuzten Rechtecken gekennzeichnet. Beispielhaft ist das in Abbildung 5-02 zu erkennen. Dort wurde durch das beschriebene Verfahren der RMS-Wert von 1,781 nm auf 0,499 nm korrigiert. Im Folgenden tragen auf diese Weise korrigierte RMS-Werte den Index **k**.

Da die aufgenommenen Abbildungen oftmals über ihre gesamte Fläche von $4\ \mu\text{m}^2$ sehr inhomogen sind, so dass Durchschnittswerte, die über die gesamte Abbildung ermittelt werden, mit einer hohen Abweichung behaftet sind, wurden Daten von Teilbereichen zur Ergebnisinterpretation herangezogen. An dieser Stelle wird vorab exemplarisch erklärt, wie die Daten gewonnen wurden. Innerhalb eines Bildes mit einer Kantenlänge von $2\ \mu\text{m}$ wurde ein quadratischer Ausschnitt mit $200\ \text{nm}$ Kantenlänge gewählt, in dem die Oberfläche nach Sichtprüfung am wenigsten rau erschien. Neben dem RMS-Wert über die gesamte Abbildung wird daher stets auch der RMS-Wert über diesen Ausschnitt ermittelt und in der Tabelle angegeben. Immer wenn dieses Verfahren angewandt wurde, ist die Box in der Abbildung zu erkennen. Diese Box ist – zur Unterscheidung der exkludierenden durchkreuzten Boxen – **nicht** durchkreuzt. In der Tabelle wird dieser RMS-Wert als RMS_{Box} angegeben.

Abbildung 5-02 zeigt das oben beschriebene Vorgehen: es sind zum einen die durchkreuzten Boxen, deren Bereiche nicht in die Berechnung des RMS-Wertes einfließen, zum anderen die Box mit dem nur für diesen Abschnitt berechneten Wert zu erkennen.

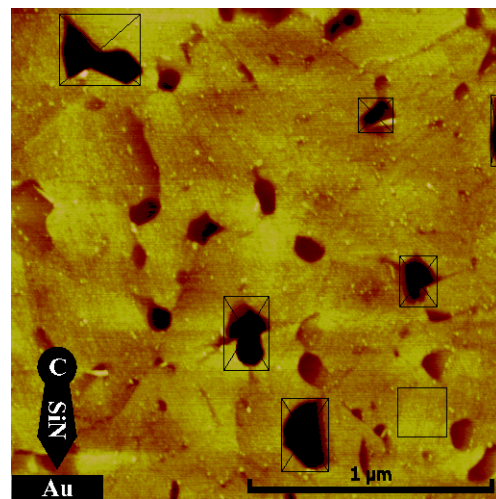


Abbildung 5-02: $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ große Abbildung einer Goldoberfläche. Fünf Bereiche sind aus der Berechnung des RMS-Wertes herausgenommen, unten rechts ist die Skala der Abbildung, darüber die Box aus der der RMS_{Box} -Wert ermittelt wurde. Unten links erkennt man am Piktogramm Messmodus sowie die Beschaffenheit von Spitze und Oberfläche.

Der RMS-Wert der gesamten Abbildung beträgt hier nach Korrektur 0,499 nm, der RMS_{Box} -Wert hingegen nur 0,157 nm. Auch wenn diese Methode streng genommen schlecht reproduzierbar ist, ermöglicht dieses Vorgehen einen Vergleich der Daten, anhand von Zahlenwerten, die aussagekräftiger sind, als die vergleichbaren Werte des gesamten Bildes.

5.1 Darstellung und Charakterisierung der Goldoberflächen

Der grundlegende Teil der Arbeit war die Erzeugung der Goldoberflächen, an die, insofern höchste Ansprüche gestellt wurden, als dass diese sehr eben sein mussten. Um möglichst ebene Goldoberflächen zu erzeugen, wurden unterschiedliche Parameter bei der Herstellung verändert. Die Vorgehensweise wurde im Kapitel 4.1.1 ausführlich behandelt. Zum einen wurde im Rahmen der Arbeit der Umgang mit dem Trägermaterial – dem Glimmer – vor, während und nach dem Bedampfen variiert. Zum anderen wurde Gold unterschiedlicher Reinheit benutzt, und zum dritten kamen zwei unterschiedliche Aufdampfanlagen zum Einsatz.

Ein Problem bei der Herstellung der Goldschichten war, dass gelegentlich bei der Ablösung des Goldes vom Glimmer eine hauchdünne Glimmerschicht auf dem Gold zurückblieb, die nicht manuell abgelöst werden konnte. Die Proben, die stark oder fast ausschließlich mit dünnen Glimmerschichten bedeckt waren, mussten daraufhin verworfen werden. Um die Produktion der Goldschichten so effizient wie möglich zu gestalten, war es von Interesse herauszufinden, welche Parameter verändert werden müssen, so dass beim Ablösevorgang kein Glimmer auf der Goldoberfläche zurückblieb. Das Ablöseergebnis hing von der verwendeten Klebermenge ab. Des Weiteren verbesserte ein Ausheizen der Bedampfungsanlage vor dem eigentlichen Aufdampfprozess die Ablöseergebnisse. Dieses Ausheizen erfolgte analog zum Bedampfungsvorgang, mit dem Unterschied, dass kein Glimmer in der Halterung und kein Gold im Wolframschiffchen waren. Der grundsätzliche Aufbau der eingesetzten Anlagen wurde bereits beschrieben. Anschließend wurde der Glimmer positioniert, das Gold eingewogen und aufgedampft. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Beschaffenheit des Glimmers stark schwankte und die verschiedenen Chargen sich in ihren Ablöseigenschaften unterschieden. Alle hier gezeigten Oberflächen stammen, wenn nicht explizit anderes erwähnt, von Aufdampfprozessen, bei denen zuvor die Anlage ausgeheizt worden ist.

5.1.1 Reinheit des Goldes

Es wurde untersucht, inwieweit die Reinheit des Goldes Einfluss auf die Rauigkeit der Schicht oder das Ablösevermögen des Goldes vom Glimmer nimmt. Ein verändertes Ablöseverhalten durch den Reinheitsgehalt des Goldes konnte nicht nachgewiesen werden. Die Oberflächenstruktur veränderte sich nicht signifikant, so dass man diese auf die unterschiedlichen Reinheitsgrade des Goldes hätte zurückführen können. Dargestellt sind zwei Oberflächen, Abbildung 5-03-A zeigt eine Goldoberfläche, die durch Aufdampfen des Goldes der Reinheit 99,99 %⁶ erzeugt wurde, Abbildung 5-03-B zeigt eine Oberfläche, die durch Aufdampfen von Gold der Reinheit 99,99995 % erzeugt wurde. Beide Abbildungen wurden im *Tappingmode* gemessen.

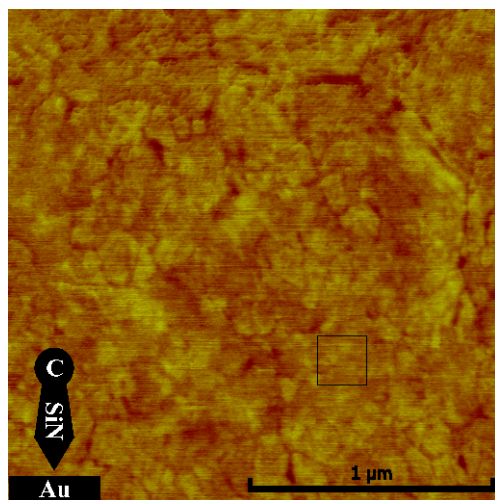


Abbildung 5-03-A: Goldoberfläche aus 99,99 % Au mit SiN-Spitze im *Tappingmode* gemessen.

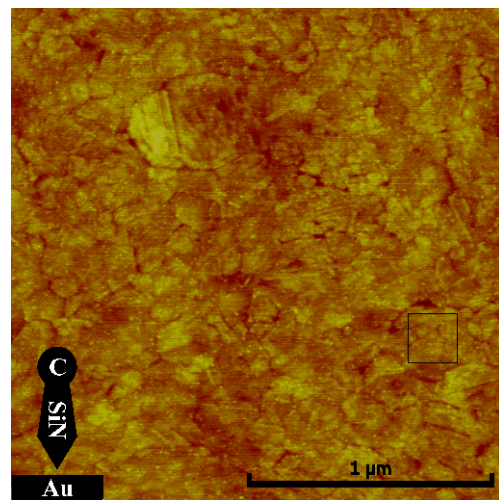


Abbildung 5-03-B: Goldoberfläche aus 99,99995 % Au mit SiN-Spitze im *Tappingmode* gemessen.

Die Abbildungen zeigen typische sehr ebene Goldoberflächen, deren Höhenunterschied zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Punkt ca. 3 nm betragen. Sie unterscheiden sich durch eine unterschiedlich stark ausgeprägte Struktur von „Tälern“, die die Probe durchziehen. Diese „Täler“ werden in Zukunft als „Korngrenzen“ bezeichnet. Dieser Ausdruck ist aus der Kristallographie entlehnt und deutet an, dass diese „Grenzen“ beim Wachsen der Goldkristallite auf der Glimmeroberfläche entstehen. Die Boxen zur Ermittlung lokaler RMS-Werte wurden bewusst so gesetzt, dass

5-03-A	5-03-B
RMS = 0,269 nm	RMS = 0,298 nm
RMS _{Box} = 0,175 nm	RMS _{Box} = 0,200 nm

Tabelle 5-1: Gegenüberstellung der RMS-Werte der Abbildungen 5-03 A & B. Untersucht wurde der Einfluss des Reinheitsgehaltes des Goldes auf die Rauigkeit der Goldoberflächen.

⁶ Weitere Informationen zu den verwendeten Materialien finden sich im Kapitel 4.1.1

keine „Korngrenzen“ eingeschlossen wurden. Die RMS-Werte unterscheiden sich in beiden Fällen nur geringfügig. Die Aussagekraft dieser Werte wird in der Diskussion erörtert (vgl. Kapitel 6.1.1).

5.1.2 Erhitzen des Glimmers

Es wurde untersucht, inwieweit sich das Erhitzen des Glimmers vor und nach dem Bedampfen auf die Qualität der Goldoberfläche auswirkt. In der Literatur findet man Hinweise [32], dass das Erhitzen (im Folgenden auch Tempern oder *Annealen* genannt) des Glimmers, nachdem Gold auf die Oberfläche gedampft wurde, zu ebeneren Goldschichten führt. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit durch die vorliegenden Ergebnisse so nicht nachvollzogen werden. Es war allerdings zu beobachten, dass „Korngrenzen“, die bei nicht nachträglich erhitzten Goldoberflächen entstanden, durch das anschließende Tempern geringer ausfielen bzw. zum Teil verschwanden. Stattdessen entstanden große Vertiefungen, so dass letztendlich die Herstellung der Goldschichten ohne nachträgliches Erhitzen im Bereich von $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ zu ebeneren Oberflächen führte. Untersucht wurde, ob ein Erhitzen des Glimmers vor dem Bedampfen eine Auswirkung auf die Goldoberfläche hat. Dies konnte nicht nachgewiesen werden.

Gegenübergestellt werden vier Goldoberflächen, die in der gleichen Charge gefertigt wurden. Abbildung 5-04-A zeigt eine Goldschicht, die ohne Vorarbeiten auf den Glimmer aufgedampft und anschließend nicht weiterbehandelt wurde, Abbildung 5-04-B zeigt eine Goldschicht, deren Trägermaterial vor dem Bedampfen 100 min bei $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Muffelofen erhitzt wurde, Abbildung 5-04-C zeigt eine Goldschicht, die auf dem Trägermaterial 40 min bei $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Muffelofen getempert wurde. Abbildung 5-04-D zeigt hingegen eine Goldschicht, deren Trägermaterial sowohl vor dem Bedampfen 100 min als auch nach dem Bedampfen – dann mit dem Gold – 40 min bei $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Muffelofen *annealed* wurde. Der vor dem Aufdampfen getemperte Glimmer, wurde nach 100 min direkt aus dem Ofen genommen und in die Aufdampfanlage gelegt. Die Goldschichten, die nach dem Bedampfen *annealed* wurden, blieben nach den 60 min noch so lange im Ofen, bis dieser eine Temperatur von $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht hatte. Die hier dargestellten Abbildungen wurden im *Contactmode* aufgenommen.

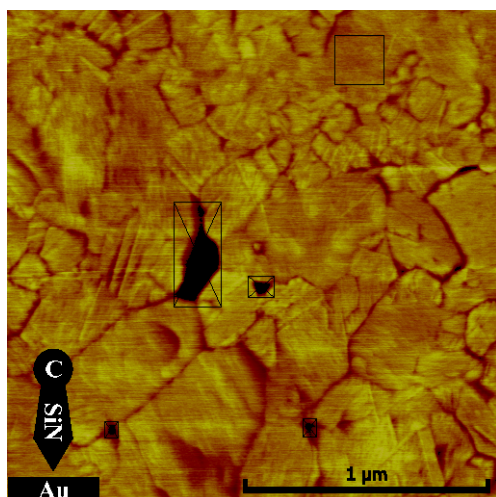


Abbildung 5-04-A: nicht getemperte Goldoberfläche mit SiN-Spitze im *Contactmode* gemessen.

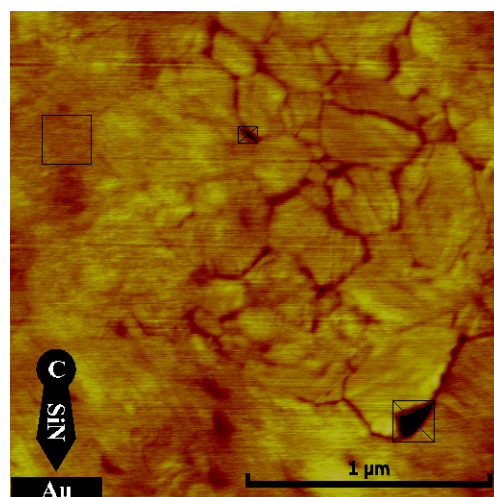


Abbildung 5-04-B: Goldoberfläche wurde auf Glimmer aufgedampft, der zuvor getempert wurde. Mit SiN-Spitze im *Contactmode* gemessen.

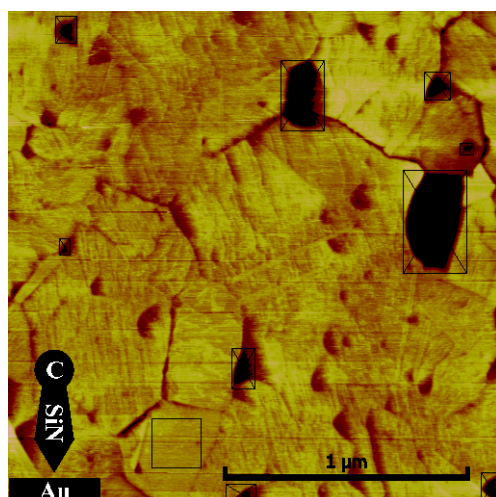


Abbildung 5-04-C: Goldoberfläche wurde nach dem Aufdampfen getempert. Mit SiN-Spitze im *Contactmode* gemessen.

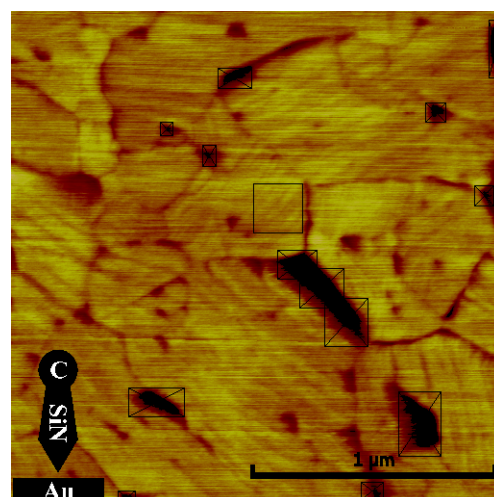


Abbildung 5-04-D: Goldoberfläche wurde auf Glimmer aufgedampft, der zuvor getempert wurde. Nach dem Aufdampfen wurde die Schicht erneut getempert. Mit SiN-Spitze im *Contactmode* gemessen.

Die Abbildungen und die ermittelten RMS-Werte zeigen zweierlei deutlich: Zum einen werden die Schichten durch das *Annealen* nach dem Bedampfen verändert. In beiden Fällen (Abbildungen 5-04-C und -D) sind viele „Korngrenzen“ verschwunden, entstan-

5-04-A	5-04-B	5-04-C	5-04-D
$RMS_k = 0,393 \text{ nm}$	$RMS_k = 0,378 \text{ nm}$	$RMS_k = 0,499 \text{ nm}$	$RMS_k = 0,413 \text{ nm}$
$RMS_{Box} = 0,144 \text{ nm}$	$RMS_{Box} = 0,148 \text{ nm}$	$RMS_{Box} = 0,148 \text{ nm}$	$RMS_{Box} = 0,178 \text{ nm}$

Tabelle 5-2: Gegenüberstellung der RMS-Werte der Abbildungen 5-04. Untersucht wurde der Einfluss des Temperns auf die Rauigkeit der Goldoberflächen.

den sind dafür sehr tiefe „Löcher“ und wenige tiefe „Gräben“. Praktisch identisch erscheinen ebenfalls die Abbildungen 5-04-A und -B, es sind hier noch die typischen „Täler“ zu sehen. Dies wird durch die RMS-Werte nur bedingt so bestätigt. Hier fällt der sehr hohe RMS_{Box} -Wert der Abbildung D auf, die RMS-Werte über die gesamten Proben sind korrigiert, so dass man diese Werte zur Interpretation der Abbildungen nicht hinzuziehen sollte.

Da der Einfluss des Temperns, wenn es nach dem Aufdampfen des Glimmers erfolgt, offensichtlich ist, auch wenn dieser Einfluss die Probe nicht in der erwarteten Art und Weise verändert, wurde untersucht, ob sich die Temperatur beim Erhitzen auf die Qualität der Probe auswirkt. Der mit Gold bedampfte Glimmer wurde zum einen bei 450 °C, zum anderen bei 550 °C getempert. Die Ergebnisse sind hier dargestellt, jeweils zum

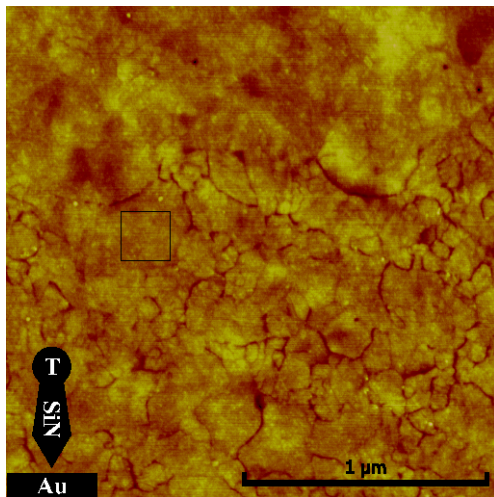


Abbildung 5-05-A: nicht getemperte Goldoberfläche mit SiN-Spitze im *Tappingmode* gemessen.

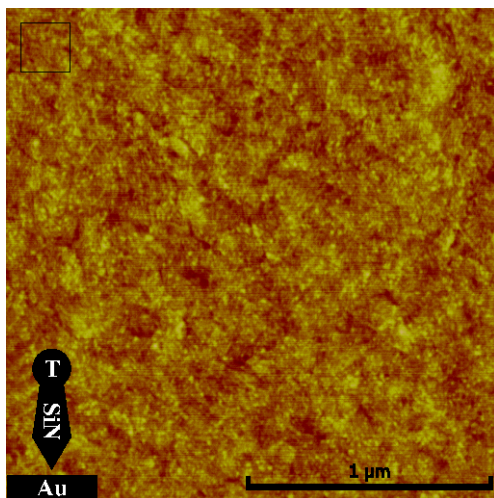


Abbildung 5-05-C: nicht getemperte Goldoberfläche mit SiN-Spitze im *Tappingmode* gemessen.

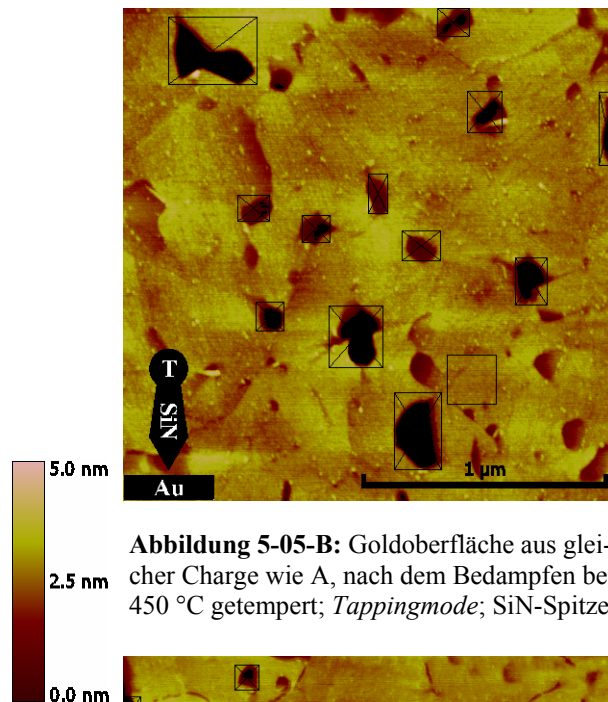


Abbildung 5-05-B: Goldoberfläche aus gleicher Charge wie A, nach dem Bedampfen bei 450 °C getempert; *Tappingmode*; SiN-Spitze.

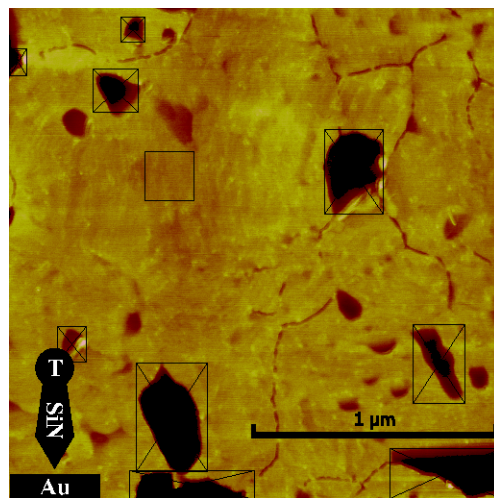


Abbildung 5-05-D: Goldoberfläche aus gleicher Charge wie B, nach dem Bedampfen bei 550 °C getempert; *Tappingmode*; SiN-Spitze.

Vergleich mit Proben aus derselben Charge, die aber nicht erhitzt wurden. Abbildung 5-05-A zeigt die unbehandelte Goldschicht, Abbildung 5-05-B zeigt die identisch hergestellte Goldschicht, die auf dem Glimmer bei 450 °C für 60 min im Vakuumofen getempert wurde. Abbildung 5-05-C zeigt wiederum die unbehandelte Goldschicht und Abbildung 5-05-D zeigt die Goldschicht, die auf dem Glimmer bei 550 °C (60 min, Vakuumofen) *annealed* wurde. Beide letzt genannten Schichten wurden ebenfalls gleichzeitig auf denselben Glimmer aufgedampft. Alle vier Abbildungen wurden im *Tappingmode* aufgenommen.

5-05-A	5-05-B	5-05-C	5-05-D
RMS = 0,353 nm	RMS _k = 0,419 nm	RMS = 0,348 nm	RMS _k = 0,305 nm
RMS _{Box} = 0,166 nm	RMS _{Box} = 0,162 nm	RMS _{Box} = 0,280 nm	RMS _{Box} = 0,107 nm

Tabelle 5-3: Gegenüberstellung der RMS-Werte der Abbildungen 5-05. Untersucht wurde der Einfluss der Temperatur des Tempers auf die Rauigkeit der Goldoberflächen.

Die Abbildungen 5-05 zeigen erneut, welchen Einfluss das *Annealen* der bedampften Träger auf die Goldoberflächen hat. Vergleicht man die Schichten, die unterschiedlich lang getempert wurden, lässt sich erkennen, dass die lokale Rauigkeit mit steigender Zeit zwar abnimmt, die „Löcher“ aber gleichzeitig größer werden. Die beiden unbehandelten Schichten (A & C) unterscheiden sich stark, so dass beim Abbildungspaar C & D die Veränderung des lokalen RMS-Wertes besonders auffällt.

5.1.3 Erhitzen des Glimmers während des Aufdampfens

Es wurde ebenfalls untersucht, inwieweit sich das Erhitzen des Glimmers während des Aufdampfprozesses auf die Goldoberfläche auswirkt. Hierzu wurde eine andere Aufdampfanlage verwendet. Der Glimmer wurde während des Bedampfens entweder auf 260 °C erhitzt oder gar nicht erhitzt. Da sich bei diesen Untersuchungen sehr viele Parameter systemimmanent von denen der übrigen Messungen unterscheiden, wird auf einen Vergleich der in der Gesellschaft für Schwerionenforschung, Darmstadt erstellten und der in der Universität erstellten Schichten verzichtet. Stattdessen werden hier ausschließlich die beiden Folien gegenübergestellt, die, von der Beheizung des Glimmers abgesehen, beide unter gleichen Bedingungen erzeugt wurden. Abbildung 5-06-A zeigt die Goldschicht, die aufgedampft wurde, während der Glimmer nicht erhitzt wurde, Abbildung 5-06-B zeigt die Goldschicht, die aufgedampft wurde, während der Glimmer auf ca. 300 °C erhitzt wurde. Abbildung 5-06-C zeigt eine 3D Ansicht und 5-06-E ein

Höhenprofil der Abbildung 5-06-A. Abbildung 5-06-D zeigt eine 3D-Ansicht und 5-06-F ein Höhenprofil der Abbildung 5-06-B. Beide Aufnahmen wurden im *Contactmode* aufgenommen.

Alle drei Darstellungsarten zeigen sehr deutlich, wie eben die Goldschicht ist, die aufgedampft wurde, während der Glimmer erhitzt wurde, dies wird in der Tabelle durch die RMS-Werte belegt und durch die Abbildungen E & F visualisiert.

5-06-A	5-06-B
RMS = 0,311 nm	RMS = 0,160 nm
RMS _{Box} = 0,157 nm	RMS _{Box} = 0,095 nm

Tabelle 5-4: Gegenüberstellung der RMS-Werte der Abbildungen 5-06. Untersucht wurde der Einfluss des Erhitzens des Glimmers während des Aufdampfens.

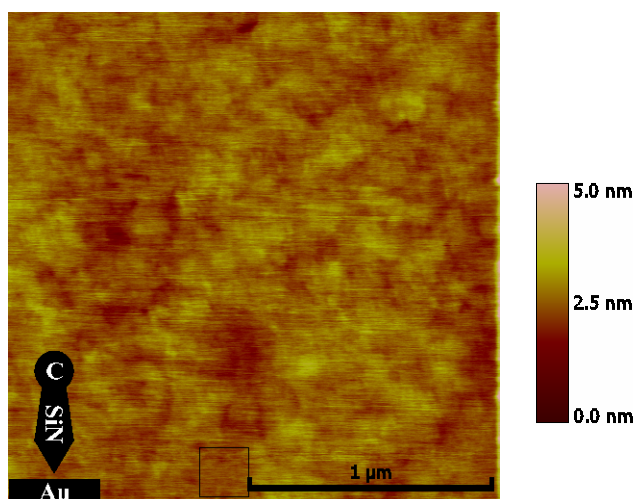


Abbildung 5-06-A: Glimmer wurde während des Bedampfens nicht erhitzt. Die Goldschicht wurde im *Contactmode* mit SiN-Spitze gemessen.

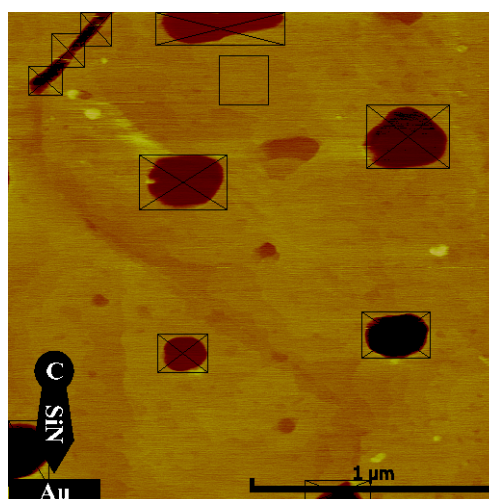


Abbildung 5-06-B: Glimmer wurde während des Bedampfens nicht erhitzt. Die Goldschicht wurde im *Contactmode* mit SiN-Spitze gemessen.

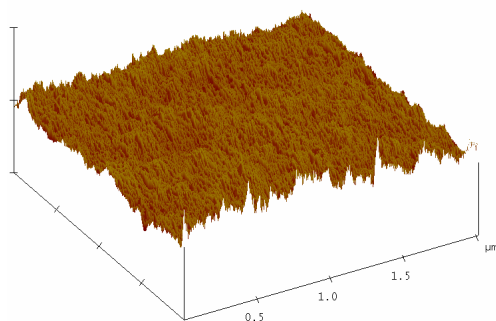


Abbildung 5-06-C: 3D-Ansicht der Goldoberfläche aus Abbildung A. - Glimmer wurde während des Bedampfens nicht erhitzt. Die Goldschicht wurde im *Contactmode* mit SiN-Spitze gemessen.

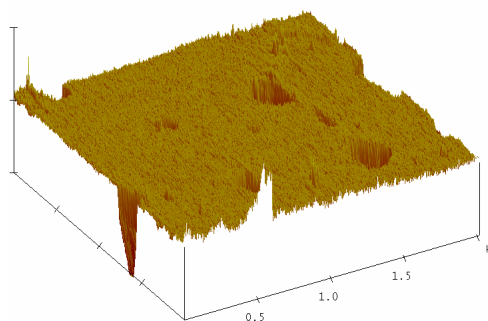
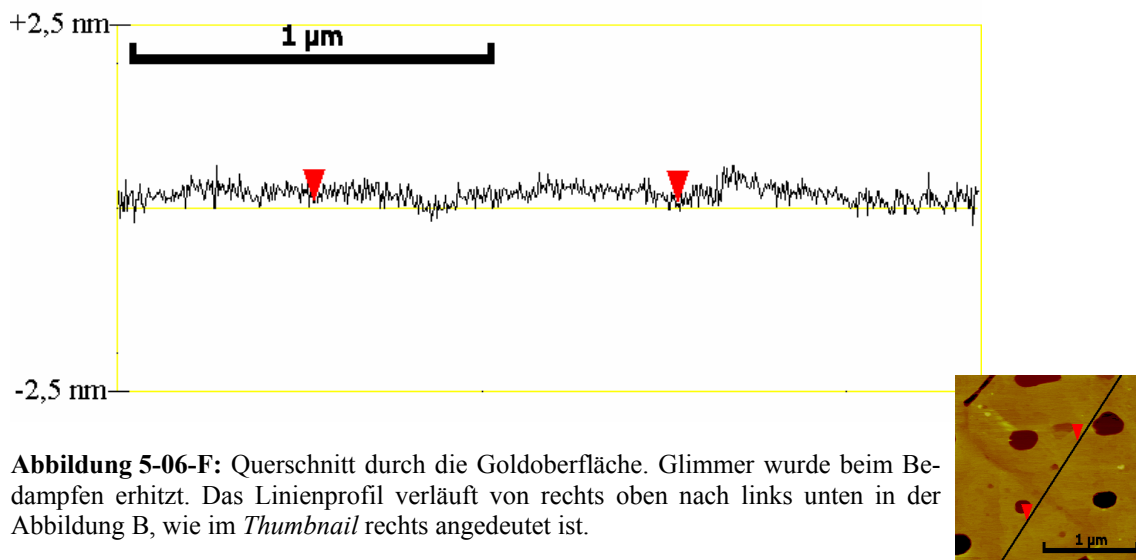
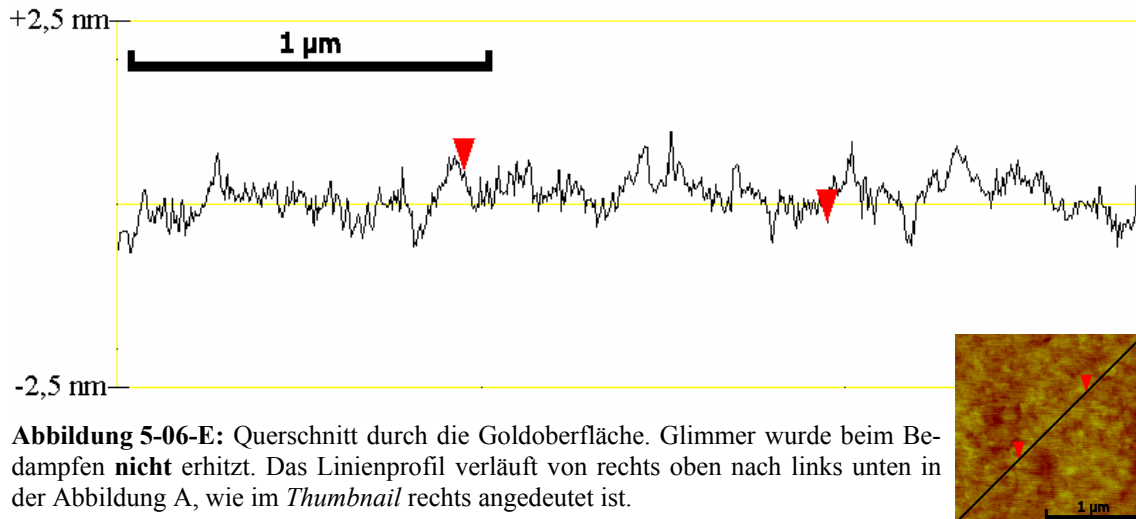


Abbildung 5-06-D: 3D-Ansicht der Goldoberfläche aus Abbildung B. - Glimmer wurde während des Bedampfens auf ca. 300°C erhitzt. Die Goldschicht wurde im *Contactmode* mit SiN-Spitze gemessen.



5.1.4 Aufdampfen auf andere Träger

Vor dem Hintergrund, dass sich das Ablösen des Glimmers von der Goldoberfläche nicht stets problemlos bewerkstelligen lässt, und um grundsätzlich andere Möglichkeiten der Bedampfung in Erwägung zu ziehen, wurde Gold auf Glas, das mit einer dünnen Schicht Tensid überzogen ist, bedampft. Diese Goldschicht konnte direkt im Wasserbad vom Träger gelöst werden und stand daraufhin als freitragende Schicht zur Verfügung. Diese 1,6 µm dicke Goldschicht wurde schließlich mit dem Kleber Epotek[®] 377 der Firma Plano auf eine übliche Rasterkraftmikroskopscheibe geklebt und vermessen. Die sehr dünne Oberfläche schlug jedoch offensichtlich beim Klebevorgang in Relation zum Verwendungszweck sehr große Wellen.

Es soll hier dennoch exemplarisch eine Aufnahme gezeigt werden, die wie unter Kapitel 4.1.1 beschrieben, entstand. Abbildung 5-07-A stellt die Oberfläche der gemessenen Schicht dar, Abbildung 5-07-B zeigt eine 3D-Ansicht zur besseren Visualisierung. Abbildung 5-07-C gibt einen Schnitt durch das Höhenprofil wieder, an dem man erkennen kann, dass, sieht man von der großen Unebenheit ab, die Feinstruktur eine relativ geringe Rauigkeit aufweist. Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 5-07-D das Höhenprofil der Schicht, die bereits in Abbildung 5-06-B bzw. -F vorgestellt wurde.

Angegeben werden zusätzlich die RMS-Werte, die aus einem 800 nm langen Querschnitt (jeweils zwischen den beiden roten Pfeilen) errechnet wurden. Zu erkennen sind in den Abbildungen A-C die schon erwähnten Verwerfungen. Es lässt sich zudem erkennen, dass neben diesen die Rauigkeit der Oberfläche ähnlich, aber nicht gleich ist. Aus den genannten Gründen wurde dieses Verfahren als nicht geeignet bewertet und daher nicht weiter verfolgt.

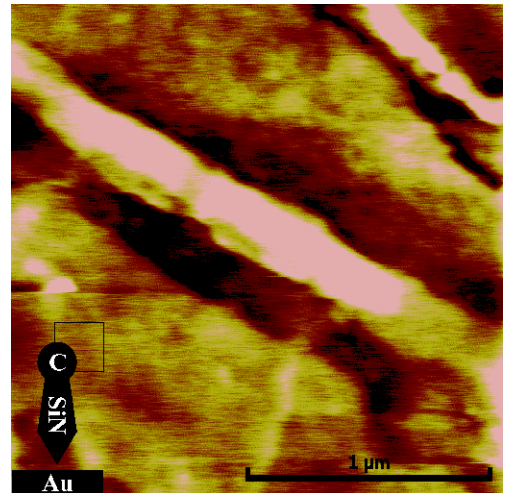


Abbildung 5-07-A: Gold wurde auf Tensid aufgedampft und ohne Träger aufgeklebt. Hell sind die starken Erhebungen zu erkennen. Oberfläche wurde mit SiN-Spitze im *Contactmode* gemessen.

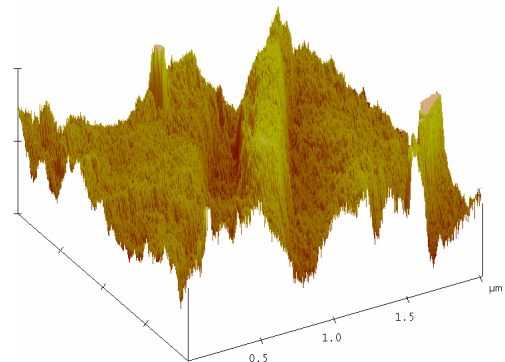
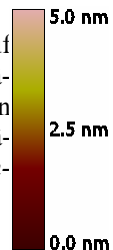


Abbildung 5-07-B: 3D-Ansicht der Goldoberfläche 5-07-A. Das Gold musste nicht vom Träger gelöst werden, schlug aber beim Aufkleben sichtbare Wellen.

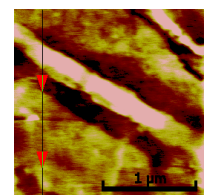
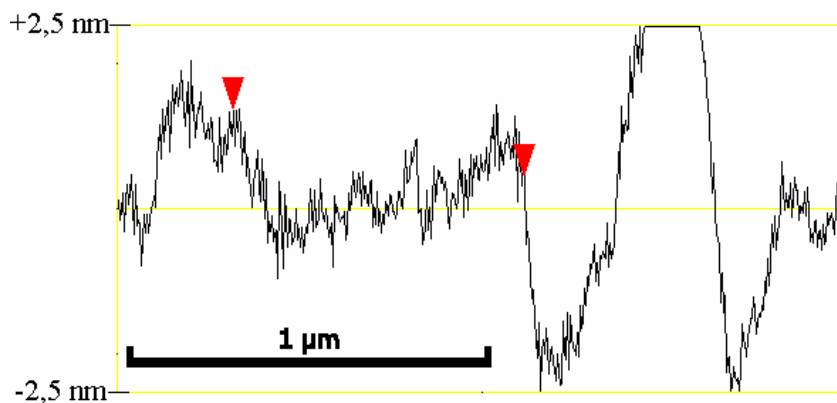


Abbildung 5-07-C: Querschnitt durch die Goldoberfläche. Zu erkennen ist sowohl die grobe Struktur der Wellen als auch die Feinstruktur des Goldes. Das Liniensprofil verläuft von oben nach unten in der Abbildung A, wie im *Thumbnail* rechts angedeutet ist.

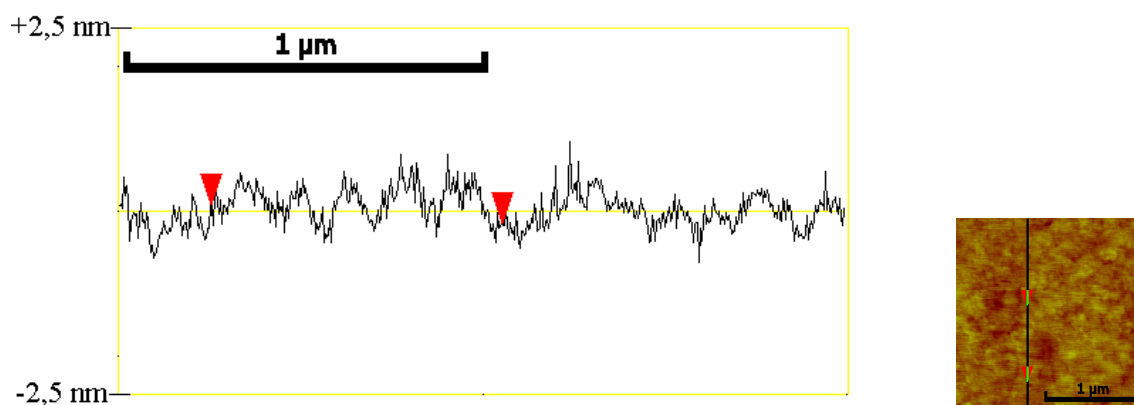


Abbildung 5-07-D: Querschnitt durch eine auf Glimmer aufgedampfte Goldoberfläche. Zu erkennen ist die Feinstruktur des Goldes. Das Linienprofil verläuft von oben nach unten in der Abbildung 5-06-A, wie im *Thumbnail* rechts angedeutet ist. Die Unterschiede in der Feinstruktur im Vergleich zur Abbildung 5-07-C ist zu erkennen.

5-07-A	5-07-F
RMS = 1,668 nm	
RMS _{Box} = 0,302 nm	RMS _{Linie} = 024,2 nm
RMS _{Linie} = 0,467 nm	

Tabelle 5-5: Gegenüberstellung der RMS-Werte der Abbildungen 5-07. Untersucht wurde die Möglichkeit, Gold auf andere Träger als Glimmer aufzudampfen. Der RMS-Wert der Abbildung 5-07-F liegt deutlich unter dem der Abbildung 5-07-A.

5.2 Darstellung der *Self-assembled Monolayers*

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit besteht in der Darstellung und Charakterisierung der *Self-assembled Monolayers*. Neben den vergleichenden Messungen unter unterschiedlichen Bedingungen, die im nächsten Unterkapitel dargestellt werden, wurde untersucht, ob unterschiedliche Konzentrationen der gelösten Moleküle bei der Präparation Auswirkung auf die Oberflächenstruktur haben. Es wurden weiterhin unterschiedlich lange Alkylketten mit gleicher Endgruppe jeweils auf einer Goldschicht präpariert und vermessen. Nach diesen Untersuchungen ist es möglich festzuhalten, welches Vorgehen im Weiteren zur besseren Unterscheidung der *Self-assembled Monolayers* auf Goldoberflächen angewandt werden sollte. Dieser Gedanke wird im Ausblick (vgl. Kapitel 7) fortgeführt.

5.2.1 Verwendete Moleküle

Wie im Methodikteil (vgl. Kapitel 4.1.2) erläutert, wurden insgesamt vier unterschiedliche Thiole auf Goldoberflächen aufgebracht und vermessen. Alle Thiole, die nochmals in Abbildung 5-08-A zusammenfassend dargestellt sind, sind zwischen 1,5 und 2,5 nm

lange Alkylketten. Drei von ihnen besitzen eine hydrophobe CH_3 -Endgruppe und unterscheiden sich in der Kettenlänge. Das vierte Thiol besitzt eine hydrophile COOH -Endgruppe, ist aber in der Kettenlänge dem kürzesten hydrophoben Thiol gleich (C_{11}).

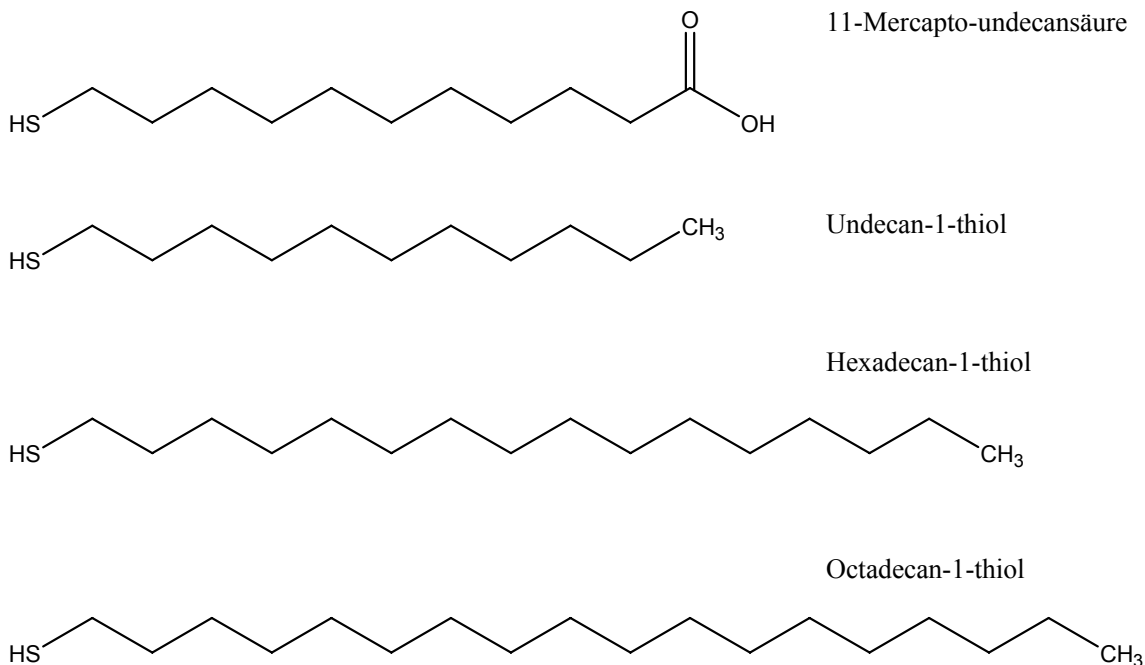


Abbildung 5-08: Dargestellt sind die Strukturformeln der vier Moleküle, die zur Präparation der *Self-assembled Monolayers* benutzt wurden. Von oben nach unten sind abgebildet: $\text{HS-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-COOH}$, $\text{HS-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-CH}_3$, $\text{HS-C}_{15}\text{H}_{30}\text{-CH}_3$, $\text{HS-C}_{17}\text{H}_{34}\text{-CH}_3$.

Zunächst wurden diese *Self-assembled Monolayers* im *Tappingmode* und im *Contactmode* vermessen. In beiden Modi wurden nicht präparierte Siliziumnitridspitzen verwendet. Hier dargestellt werden in der Regel nur die im *Contactmode* aufgenommenen Abbildungen. Jeweils gegenübergestellt werden die unbehandelte Goldschicht und die mit *Self-assembled Monolayers* versehene Schicht. Es war hierbei nicht möglich, die exakt gleiche Stelle zu vermessen, so dass ein Vergleich nur bedingt sinnvoll ist. Da es sich aber jeweils um die exakt gleiche Schicht vor und nach der Behandlung mit *Self-assembled Monolayers* handelt, wurde diese Darstellungsweise gewählt. Abbildung 5-09-A-1 zeigt die Goldschicht, Abbildung 5-09-B-1 die mit $\text{HS-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-CH}_3$ behandelte Goldschicht, Abbildung 5-09-C wieder die unbehandelte und Abbildung 5-09-D die mit $\text{HS-C}_{15}\text{H}_{30}\text{-CH}_3$ behandelte Schicht. Analog dazu zeigt Abbildung 5-09-E die noch nicht behandelte, Abbildung 5-09-F zeigt die mit $\text{HS-C}_{17}\text{H}_{34}\text{-CH}_3$ behandelte Schicht. Schließlich stellt Abbildung 5-09-G-1 die unbehandelte, Abbildung 5-09-H-1 die mit $\text{HS-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-COOH}$ behandelte Schicht dar.

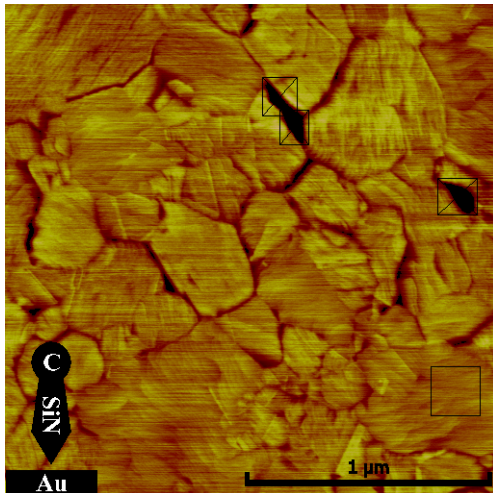


Abbildung 5-09-A-1: Goldschicht, die zur Präparation mit SAMs ausgewählt wurde, vor der Präparation; *Contactmode*; SiN-Spitze.

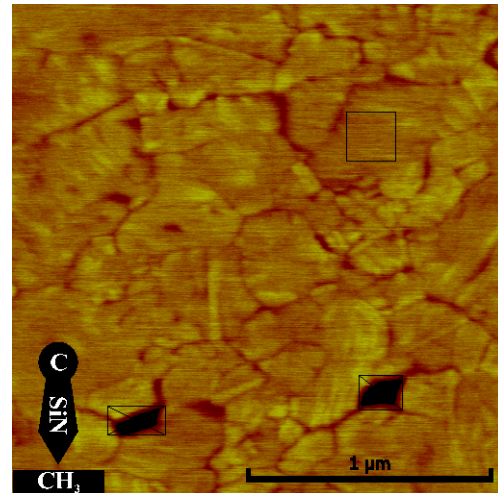


Abbildung 5-09-B-1: Goldschicht wie links, allerdings mit *S-C₁₀H₂₀-CH₃-Monolage versehen; *Contactmode*; SiN-Spitze.

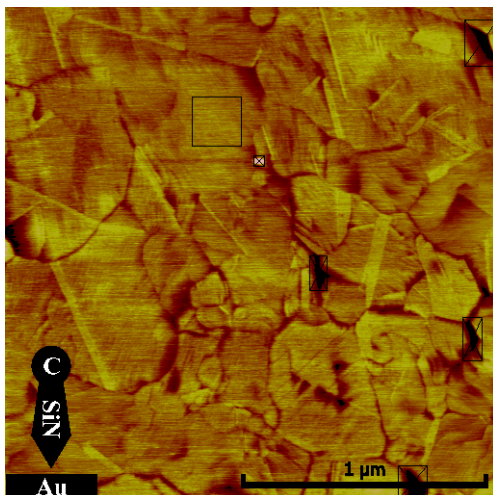


Abbildung 5-09-C: Goldschicht, die zur Präparation mit SAMs ausgewählt wurde, vor der Präparation; *Contactmode*; SiN-Spitze.

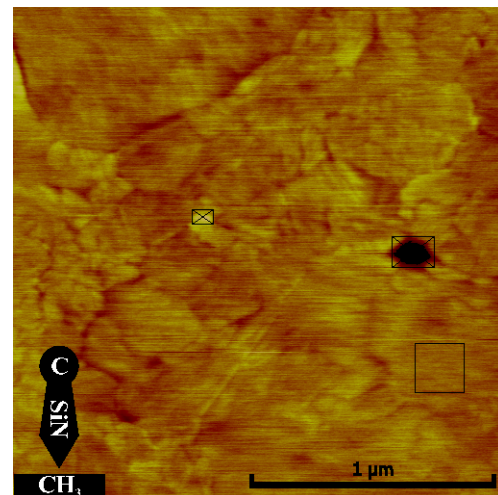


Abbildung 5-09-D: Goldschicht wie links, allerdings mit *S-C₁₅H₃₀-CH₃-Monolage versehen; *Contactmode*; SiN-Spitze.

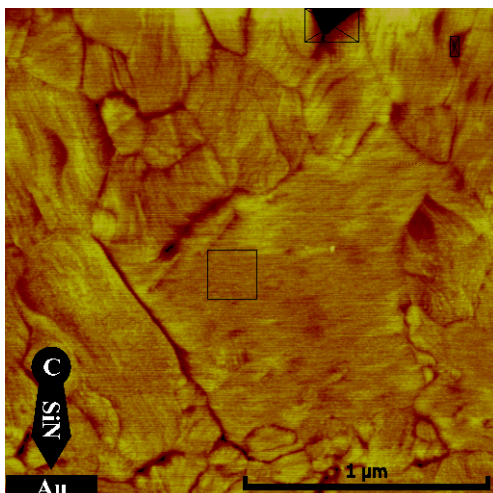


Abbildung 5-09-E: Goldschicht, die zur Präparation mit SAMs ausgewählt wurde, vor der Präparation; *Contactmode*; SiN-Spitze.

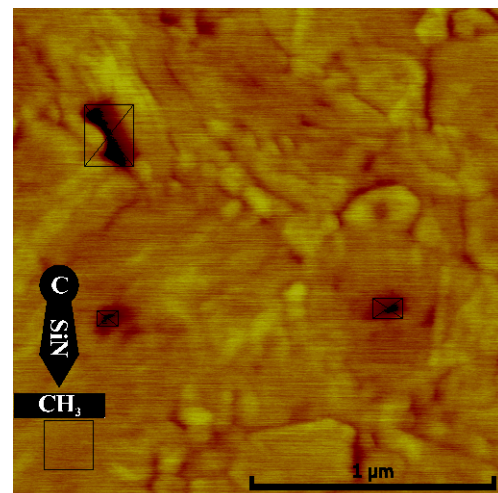


Abbildung 5-09-F: Goldschicht wie links, allerdings mit *S-C₁₇H₃₄-CH₃-Monolage versehen; *Contactmode*; SiN-Spitze.

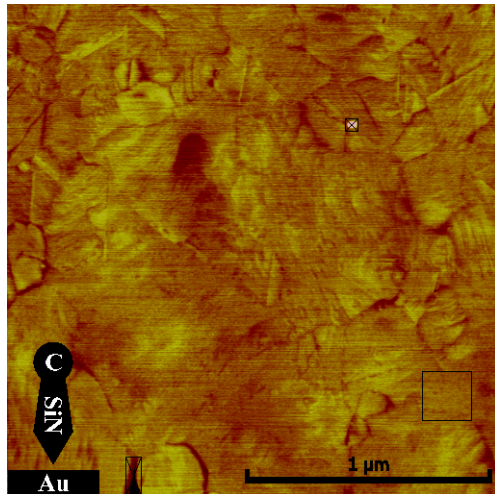


Abbildung 5-09-G-1: Goldschicht, die zur Präparation mit SAMs ausgewählt wurde, vor der Präparation; *Contactmode*; SiN-Spitze.

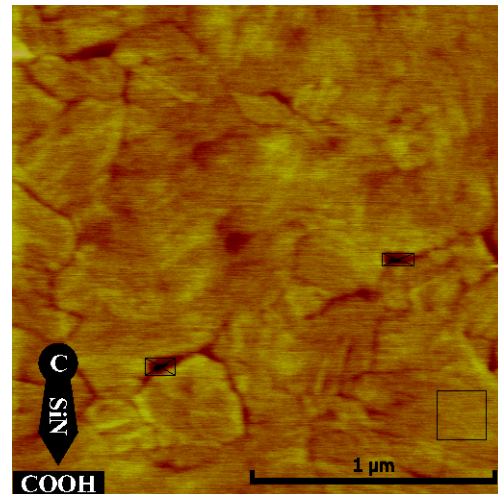


Abbildung 5-09-H-1: Goldschicht wie links, allerdings mit *S-C₁₀H₂₀-COOH-Monolage versehen; *Contactmode*; SiN-Spitze.

Es zeigte sich, und dies wird in der Tabelle ebenfalls durch die RMS-Werte widergespiegelt, dass sich sowohl die Abbildungen der unbeschichteten wie auch die der beschichteten Oberflächen sehr stark ähneln. Die Unterschiede zwischen den jeweils gegenübergestellten Abbildungen sind gering, aber dennoch sichtbar: Die in den Abbildungen der nicht beschichteten Oberflächen noch klar und scharf erkennbaren Korn Grenzen erscheinen in den Abbildungen der beschichteten Oberflächen abgeschwächt und verschwommen; dies soll in der Gegenüberstellung der Linienprofile nochmals verdeutlicht werden.

Abbildung	unbeschichtet	beschichtet	Beschichtung
5-09-A-1&B-1	RMS _k = 0,473 nm	RMS _k = 0,276 nm	HS-C ₁₀ H ₂₀ -CH ₃
	RMS _{Box} = 0,154 nm	RMS _{Box} = 0,137 nm	
5-09-C&D	RMS _k = 0,452 nm	RMS _k = 0,273 nm	HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃
	RMS _{Box} = 0,153 nm	RMS _{Box} = 0,126 nm	
5-09-E&F	RMS _k = 0,403 nm	RMS _k = 0,262 nm	HS-C ₁₇ H ₃₄ -CH ₃
	RMS _{Box} = 0,140 nm	RMS _{Box} = 0,102 nm	
5-09-G-1&H-1	RMS _k = 0,333 nm	RMS _k = 0,277 nm	HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH
	RMS _{Box} = 0,153 nm	RMS _{Box} = 0,123 nm	

Tabelle 5-6: Gegenüberstellung der RMS-Werte der Abbildungen 5-09. Untersucht wurde der grundsätzliche Einfluss der *Self-assembled Monolayers* auf die Goldoberflächen. In der zweiten Spalte steht der RMS-Wert der jeweils unbeschichteten Goldschicht, in der 3. Spalte der RMS-Wert der gleichen Goldschicht, nachdem sie mit *Self-assembled Monolayers* beschichtet wurde. Die Art der Beschichtung findet sich in der 4. Spalte.

Zur besseren Übersicht werden jedoch nur die Linienprofile der HS-C₁₀H₂₀-CH₃-Beschichtung (Abbildung 5-09-B-2) und der ähnlich langen aber an der Endgruppe hydrophilen HS-C₁₀H₂₀-COOH-Beschichtung (Abbildung 5-09-H-2) mit den jeweils unbehandelten Oberflächen (Abbildung 5-09-A-2 bzw. 5-09-G-2) gegenübergestellt. Der Querschnitt erfolgte bei allen Abbildungen von oben rechts nach unten links. Im Gegensatz zu den vorherigen Abbildungen, die auf 5 nm Höhenunterschied genormt sind, werden die folgenden Linienprofile aus Gründen der Deutlichkeit auf 2 nm Höhenunterschied skaliert. Da hier eine graphische Auswertung deutlicher als die Angabe von RMS-Werten ist, wird auf die Auflistung dieser verzichtet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Oberflächen mit Beschichtung ebener und die „Gräben“ verkleinert erscheinen.

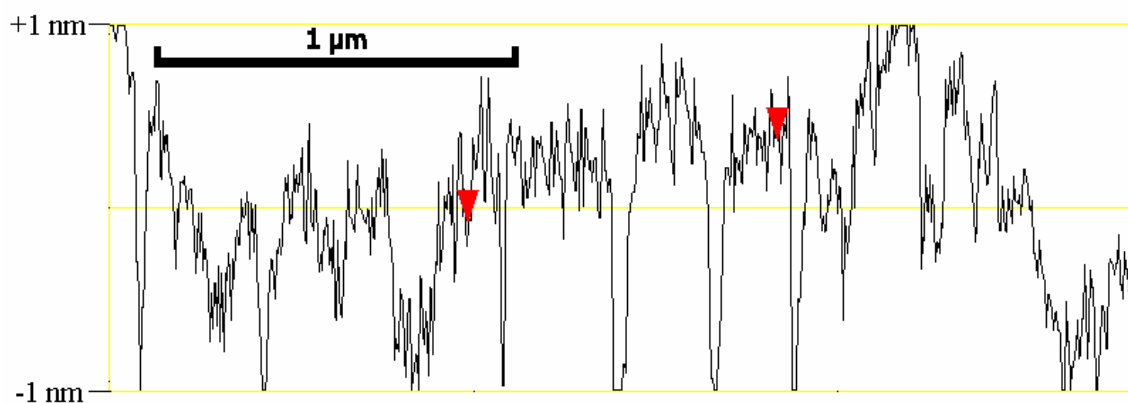


Abbildung 5-09-A-2: Querschnitt durch eine unbehandelte Goldoberfläche. Zu erkennen ist die Feinstruktur des Goldes. Das Linienprofil verläuft von rechts oben nach links unten in der Abbildung 5-09-A-1, wie im *Thumbnail* rechts angedeutet ist. Die Skalierung beträgt 2 nm.

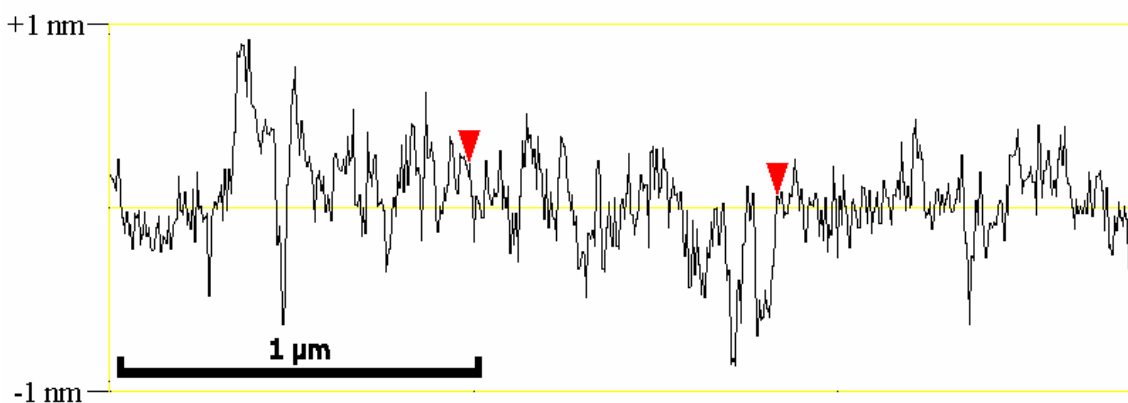
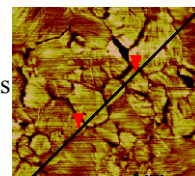
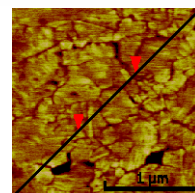


Abbildung 5-09-B-2: Querschnitt durch die gleiche Goldoberfläche wie oben, allerdings nach der Präparation mit einer *S-C₁₀H₂₀-CH₃-Monolage. Zu erkennen ist, dass die Feinstruktur des Goldes verändert wurde. Das Linienprofil verläuft von rechts oben nach links unten in der Abbildung 5-09-B-1, wie im *Thumbnail* rechts angedeutet ist. Die Skalierung beträgt 2 nm.



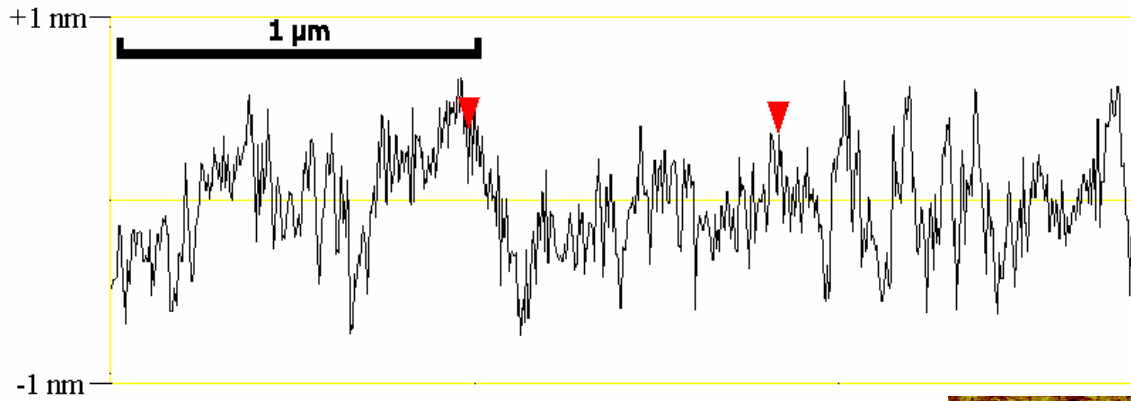


Abbildung 5-09-G-2: Querschnitt durch eine unbehandelte Goldoberfläche. Zu erkennen ist die Feinstruktur des Goldes. Das Linienprofil verläuft von rechts oben nach links unten in der Abbildung 5-09-G-1, wie im *Thumbnail* rechts angedeutet ist. Die Skalierung beträgt 2 nm.

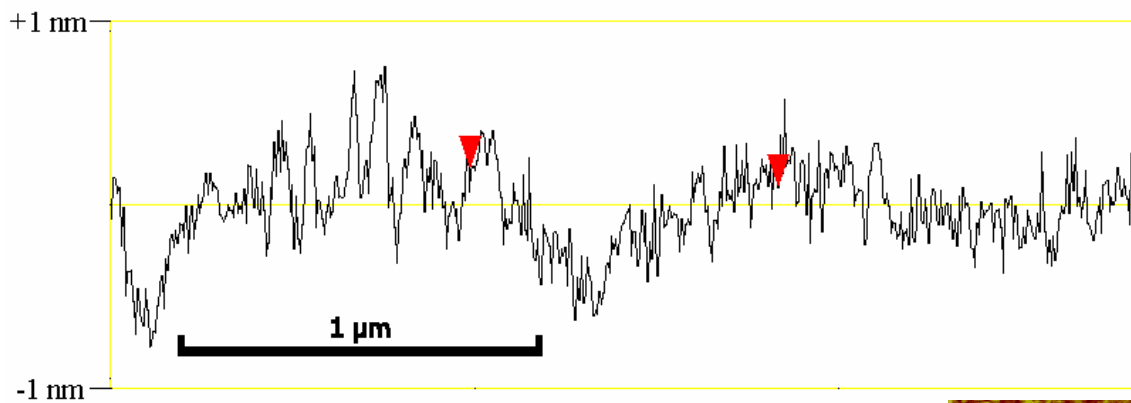
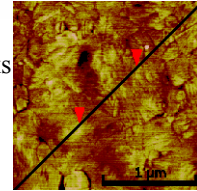
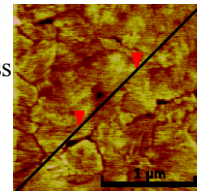


Abbildung 5-09-H-2: Querschnitt durch die gleiche Goldoberfläche wie oben, allerdings nach der Präparation mit einer $\text{*S-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-COOH}$ -Monolage. Zu erkennen ist, dass die Feinstruktur des Goldes verändert wurde. Das Linienprofil verläuft von rechts oben nach links unten in der Abbildung 5-09-H-1, wie im *Thumbnail* rechts angedeutet ist. Die Skalierung beträgt 2 nm.



5.2.2 Verdünnungen

Die Präparation der *Self-assembled Monolayers* wurde im Kapitel 4.1.2 beschrieben. Es wurden insgesamt vier unterschiedliche Verdünnungen zur Präparation gewählt. Alle Schichten wurden drei Tage in der jeweiligen Lösung aufbewahrt, bevor sie untersucht wurden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden hier exemplarisch nur zwei Verdünnungsreihen vorgestellt. Die Abbildungen 5-11-A, C, E & G zeigen Aufnahmen der hydrophoben Oberfläche der $*S-C_{17}H_{34}-CH_3$ -Monolage, die Abbildungen 5-11-B, D, F & H zeigen die Messungen der *Self-assembled Monolayers* aus $HS-C_{10}H_{20}-COOH$. Von oben nach unten sinkt bei den Darstellungen die Konzentration des Thiols in Ethanol bei der Präparation von 5 mmol über 1 mmol und 0,5 mmol bis auf 0,1 mmol ab. Alle Abbildungen sind im *Contactmode* aufgenommen.

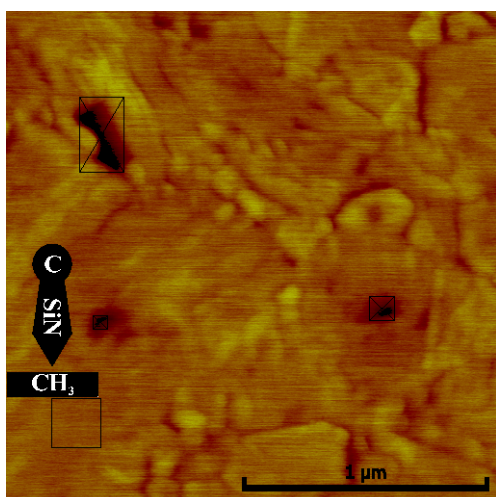


Abbildung 5-11-A: Goldschicht mit $*S-C_{17}H_{34}-CH_3$ -Monolage, Konzentration der Lösung: 5 mmol; *Contactmode*; SiN-Spitze.

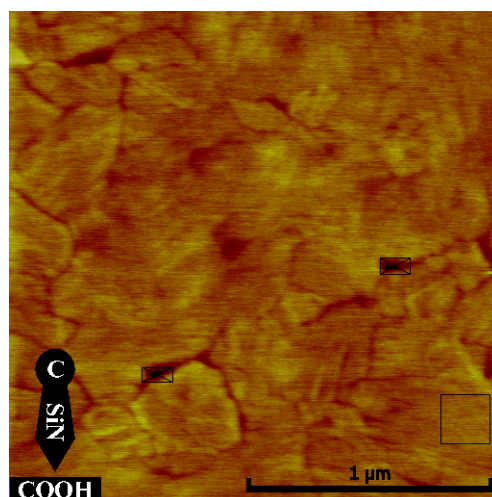


Abbildung 5-11-B: Goldschicht mit $*S-C_{10}H_{20}-COOH$ -Monolage, Konzentration der Lösung: 5 mmol; *Contactmode*; SiN-Spitze.

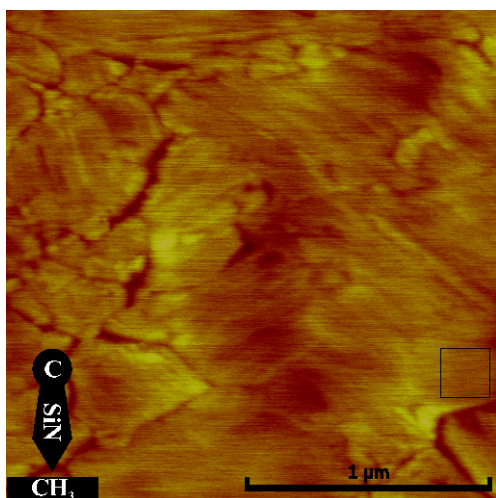


Abbildung 5-11-C: Goldschicht mit $*S-C_{17}H_{34}-CH_3$ -Monolage, Konzentration der Lösung: 1 mmol; *Contactmode*; SiN-Spitze.

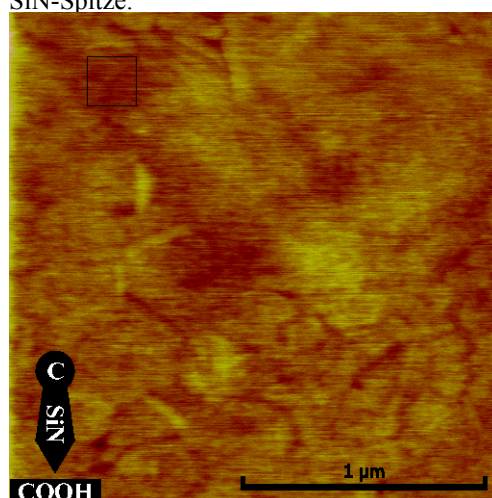


Abbildung 5-11-D: Goldschicht mit $*S-C_{10}H_{20}-COOH$ -Monolage, Konzentration der Lösung: 1 mmol; *Contactmode*; SiN-Spitze.

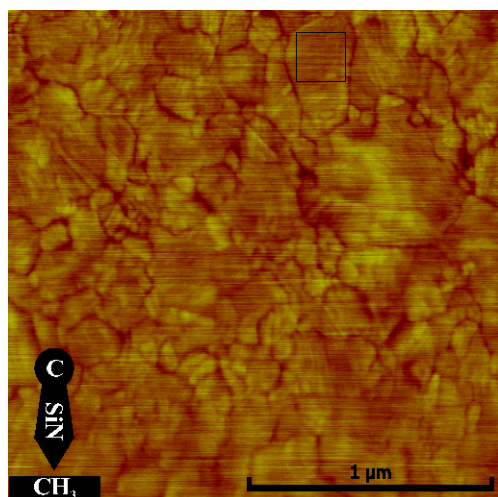


Abbildung 5-11-E: Goldschicht mit *S-C₁₇H₃₄-CH₃-Monolage, Konzentration der Lösung: 0,5 mmol; *Contactmode*; SiN-Spitze.

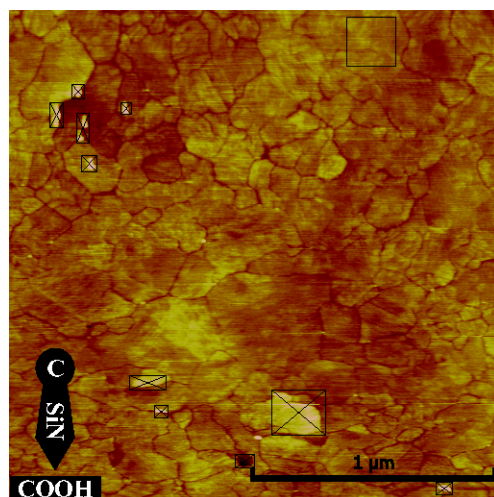


Abbildung 5-11-F: Goldschicht mit *S-C₁₀H₂₀-COOH-Monolage, Konzentration der Lösung: 0,5 mmol; *Contactmode*; SiN-Spitze.

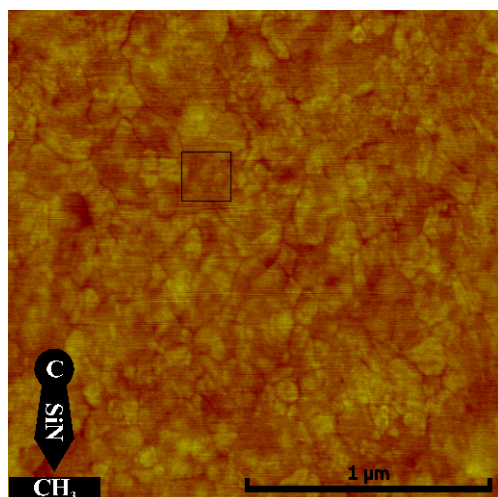


Abbildung 5-11-G: Goldschicht mit *S-C₁₇H₃₄-CH₃-Monolage, Konzentration der Lösung: 0,1 mmol; *Contactmode*; SiN-Spitze.

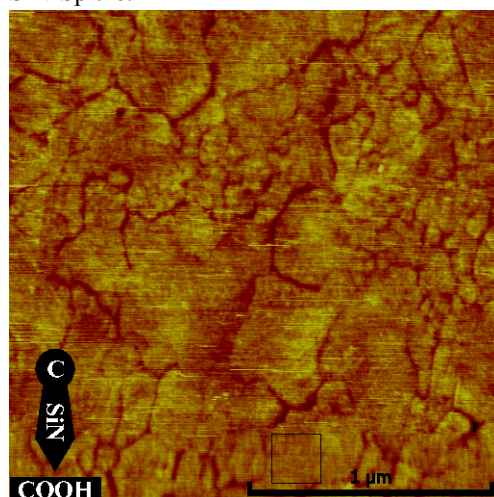


Abbildung 5-11-H: Goldschicht mit *S-C₁₀H₂₀-COOH-Monolage, Konzentration der Lösung: 0,1 mmol; *Contactmode*; SiN-Spitze.

Kritisch ist anzumerken, dass alle gezeigten Abbildungen auf Goldschichten realisiert wurden, die jeweils unterschiedlich hergestellt wurden, so dass sich außer der Verdünnung der Chemikalien auch noch weitere Parameter der Herstellung unterscheiden. Dennoch werden die RMS-Werte hier gegenübergestellt, um einen quantitativen Vergleich zu ermöglichen.

Die Abbildungen weisen geringe Unterschiede auf, die vermutlich auf die Herstellung der Goldschichten zurückzuführen sind.

Abbildung	HS-C ₁₇ H ₃₄ -CH ₃	HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH	Konzentration
5-11-A&B	RMS _k = 0,264 nm	RMS _k = 0,277 nm	5 mmol
	RMS _{Box} = 0,106 nm	RMS _{Box} = 0,120 nm	
5-11-C&D	RMS = 0,345 nm	RMS = 0,328 nm	1 mmol
	RMS _{Box} = 0,125 nm	RMS _{Box} = 0,176 nm	
5-11-E&F	RMS = 0,305 nm	RMS _k = 0,397 nm	0,5 mmol
	RMS _{Box} = 0,177 nm	RMS _{Box} = 0,185 nm	
5-11-G&H	RMS = 0,226 nm	RMS = 0,406 nm	0,1 mmol
	RMS _{Box} = 0,148 nm	RMS _{Box} = 0,189 nm	

Tabelle 5-7: Gegenüberstellung der RMS-Werte der Abbildungen 5-11. Untersucht wurde der Einfluss der Konzentration auf die Ausbildung von Monolagen auf den Goldoberflächen. In der zweiten Spalte stehen die RMS-Werte der Verdünnungsreihe mit HS-C₁₇H₃₄-CH₃, in der 3. Spalte die RMS-Werte der Verdünnungsreihe mit HS-C₁₀H₂₀-COOH. Die Konzentrationen sind in der 4. Spalte aufgeführt.

5.3 Vermessung der Schichten mithilfe des Rasterkraftmikroskops

Die bisher dargestellten Ergebnisse wurden zwar ebenfalls durch das Rasterkraftmikroskop ermittelt, jedoch sollen in diesem Unterkapitel die Messungen dargestellt werden, die nicht wegen ihrer Präparation, sondern wegen unterschiedlicher Messmethoden von vorrangigem Interesse erscheinen. Zum einen sollen *Tapping*- und *Contactmode* verglichen werden, zum anderen soll eine zusätzliche für die Charakterisierung der Schichten Erfolg versprechende Messmethode, der *Frictionmode*, vorgestellt und mit dem *Contactmode* verglichen werden. Ein weiterer Schwerpunkt der Untersuchungen, und sicherlich perspektivisch bedeutsam, sind die Messungen mit funktionalisierten Spitzen, also mit Spitzen, die mit einer selbst assemblierten Monolage der benutzten Thiole überzogen, und somit in ihrer Funktionalität verändert wurden. Messungen mit diesen Spitzen wurden in Luft und mithilfe einer Flüssigkeitszelle unter Ethanol durchgeführt. Mit funktionalisierten Spitzen wurde ebenfalls versucht, Kraft-Abstandskurven zu vermessen, auf die abschließend eingegangen werden soll.

5.3.1 Vergleich der Messmodi

5.3.1.1 *Tappingmode* vs. *Contactmode*

Bereits im theoretischen Teil (vgl. Kapitel 3.2.3) wurde detailliert auf die unterschiedlichen Messmodi eingegangen, so dass an dieser Stelle lediglich ein graphischer Ver-

gleich erfolgen soll. Fast alle erfolgten Messungen wurden in diesen beiden Modi durchgeführt. In der Regel glichen sich die Abbildungen, die unter gleichen Bedingungen in beiden Modi gemessen wurden. Bei einigen Abbildungen differieren sich die Aufnahmen im *Tappingmode* jedoch deutlich von denen, die im *Contactmode* aufgenommen wurden. Exemplarisch sollen hier beide Fälle mit jeweils einem Bilderpaar dokumentiert werden.

Stellvertretend zeigt Abbildung 5-12-A die Aufnahme einer HS-C₁₀H₂₀-CH₃-Monolage [2 mmol], die im *Tappingmode* entstand, Abbildung 5-12-B zeigt die gleiche Oberfläche, diese Abbildung wurde allerdings im *Contactmode* erstellt. Abbildung 5-12-C und Abbildung 5-12-D sind ebenfalls ein solches Bilderpaar und stammen beide von einer

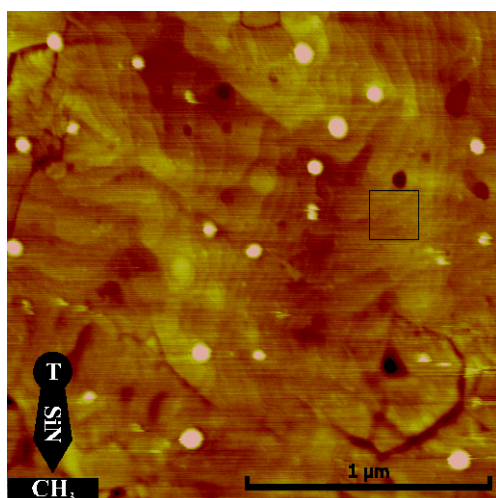


Abbildung 5-12-A: Goldschicht mit *S-C₁₀H₂₀-CH₃-Monolage, im *Tappingmode* mit SiN-Spitze gemessen. Hell erkennt man offensichtliche Messartefakte.

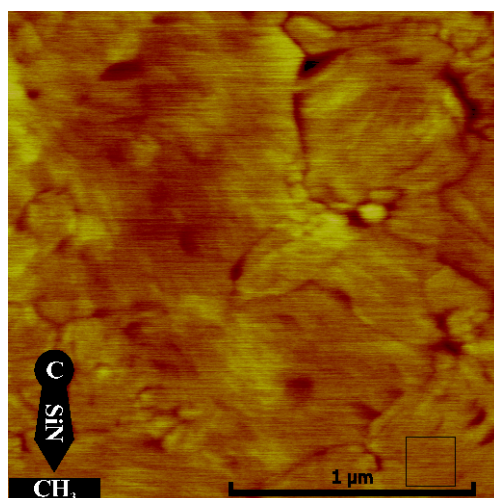


Abbildung 5-12-B: Identische Goldschicht mit *S-C₁₀H₂₀-CH₃-Monolage wie links, im *Contactmode* mit SiN-Spitze gemessen.

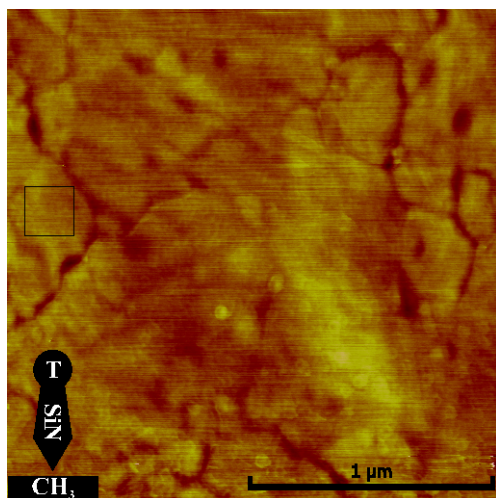
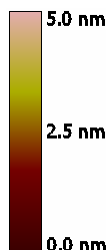


Abbildung 5-12-C: Goldschicht mit *S-C₁₀H₂₀-CH₃-Monolage, im *Tappingmode* mit SiN-Spitze gemessen.

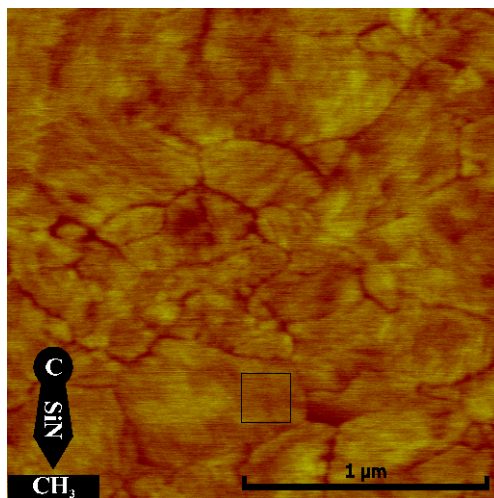


Abbildung 5-12-D: Goldschicht mit *S-C₁₅H₃₀-CH₃-Monolage, im *Contactmode* mit SiN-Spitze gemessen.

HS-C₁₅H₃₀-CH₃-Monolage, [2 mmol]. Beide Schichten wurden auf Goldoberflächen aufgebracht, die unter identischen Bedingungen erzeugt wurden. Die linke Abbildung (C) wurde im *Tappingmode*, die rechte (D) im *Contactmode* aufgenommen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Abbildungen 5-12-A durch starke lokale Erhebungen von der Abbildung 5-12-B unterscheidet, wohingegen die Abbildungen 5-12-C&D praktisch identisch sind.

Abbildung	<i>Tappingmode</i>	<i>Contactmode</i>	Beschichtung
5-12-A&B	RMS _k = 0,665 nm	RMS _k = 0,355 nm	HS-C ₁₀ H ₂₀ -CH ₃
	RMS _{Box} = 0,114 nm	RMS _{Box} = 0,134 nm	
5-12-C&D	RMS _k = 0,366 nm	RMS _k = 0,280 nm	HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃
	RMS _{Box} = 0,150 nm	RMS _{Box} = 0,157 nm	

Tabelle 5-8: Gegenüberstellung der RMS-Werte der Abbildungen 5-12. Verglichen wurden *Tappingmode* und *Contactmode* an zwei ausgewählten Beispielen.

Noch deutlicher wird es in der 3D-Ansicht der Abbildungen A&D, die als 5-12-E (*Tappingmode*) bzw. 5-12-F (*Contactmode*) aufgeführt sind.

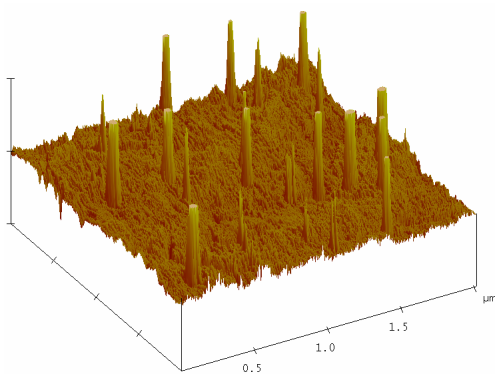


Abbildung 5-12-E: 3D-Ansicht der Abbildung 5-12-A, in der die Artefakte deutlich sichtbar werden.

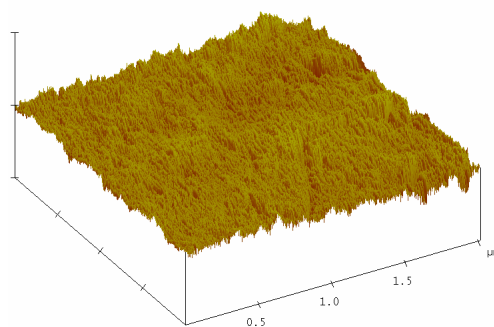


Abbildung 5-12-F: 3D-Ansicht der Abbildung 5-12-B, in der keine Artefakte zu sehen sind.

Der ebenfalls erfolgte Vergleich zwischen *Contactmode* und *Frictionmode* wurde durch den Einsatz der modifizierten Spitzen maßgeblich beeinflusst, so dass die Ergebnisse im entsprechenden Unterkapitel beschrieben werden.

5.3.2 Funktionalisierte Spitzen

Die Möglichkeit, *Self-assembled Monolayers* nicht nur auf einem vergoldeten Träger zu präparieren, sondern auch die Spitzen des Rasterkraftmikroskops mit diesen *Monolay-*

ers zu versehen, vervielfältigt die Anwendungs- und Untersuchungsoptionen. Durch das Verhalten der Spitzen, die durch Wechselwirkung mit der Unterlage in ihren Eigenschaften verändert werden, ergeben sich neue Messergebnisse, die nun vorgestellt werden sollen. Es wurden Spitzen mit einer hydrophilen und mit einer hydrophoben Endgruppe versehen, so dass sich die Möglichkeit bot, alle vier unterschiedlichen Wechselwirkungen zu vermessen. Oftmals wurden, da sich die drei *Self-assembled Monolayers* mit Alkylrest in den Messungen praktisch nicht unterschieden, nur eine oder zwei dieser unterschiedlichen Monolagen untersucht. Es wird hier jeweils exemplarisch nur eine der hydrophoben Schichten dargestellt. Analog der oben dargestellten Messergebnisse kann man davon ausgehen, dass die Ergebnisse praktisch identisch sind.

5.3.2.1 Messungen unter Laborbedingungen

Zunächst wurden die funktionalisierten Spitzen unter Laborbedingungen eingesetzt. Abbildung 5-13-A zeigt die in ihrer Endgruppe hydrophobe Monolage HS-C₁₀H₂₀-CH₃ ohne funktionalisierte Spitze vermessen. Abbildung 5-13-C zeigt die gleiche Monolage mit einer hydrophob funktionalisierten Spitze, Abbildung 5-13-E zeigt ebenfalls diese Monolage, jedoch mit einer hydrophilen Spitze vermessen. Analog dazu finden sich auf der rechten Seite die Abbildungen 5-13-B (hydrophile *Self-assembled Monolayers* HS-C₁₀H₂₀-COOH, nicht funktionalisierte Spitze), 5-13-D (gleiche *Self-assembled Monolayer*, hydrophobe Spitze) und 5-13-F (gleiche Monolage, hydrophile Spitze). Die verwendeten Goldschichten wurden alle in einer Charge erzeugt, die *Self-assembled Monolayers* in gleicher Konzentration [5 mmol] unter den gleichen Bedingungen aufgebracht. Alle Abbildungen wurden im *Contactmode* aufgenommen.

HS-C ₁₀ H ₂₀ -CH ₃		HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH		Funktionalität der Spitze
5-13-A	RMS _k = 0,279 nm	5-13-B	RMS _k = 0,278 nm	keine
	RMS _{Box} = 0,130 nm		RMS _{Box} = 0,119 nm	
5-13-C	RMS = 0,375 nm	5-13-D	RMS _k = 0,375 nm	hydrophob HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃
	RMS _{Box} = 0,126 nm		RMS _{Box} = 0,156 nm	
5-13-E	RMS _k = 0,389 nm	5-13-F	RMS _k = 0,420 nm	hydrophil HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH
	RMS _{Box} = 0,148 nm		RMS _{Box} = 0,186 nm	

Tabelle 5-9: Gegenüberstellung der RMS-Werte der Abbildungen 5-13. Dargestellt wurden die Messergebnisse hydrophober und hydrophiler Spitzen auf ebenfalls hydrophoben und hydrophilen Monolagen.

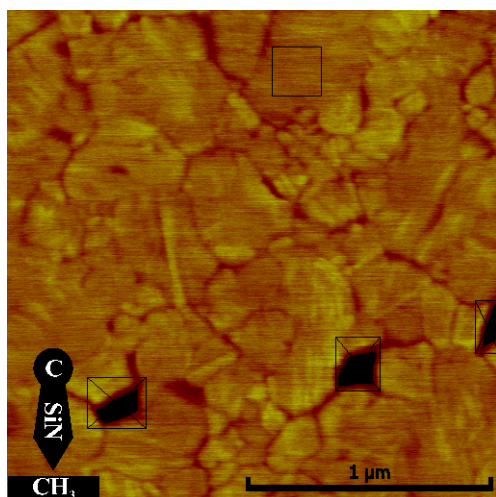


Abbildung 5-13-A: $*S-C_{10}H_{20}-CH_3$ -Monolage mit SiN-Spitz im *Contactmode* gemessen.

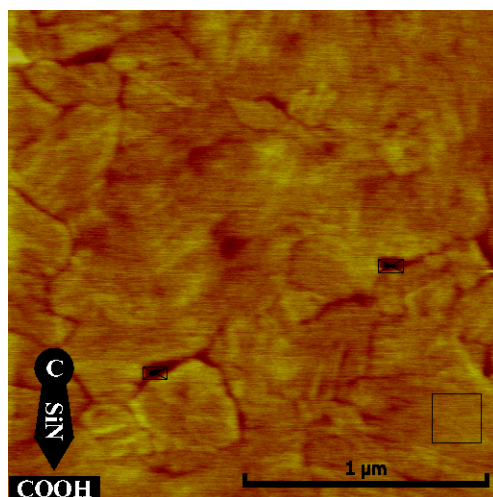


Abbildung 5-13-B: $*S-C_{10}H_{20}-CH_3$ -Monolage mit SiN-Spitz im *Contactmode* gemessen.

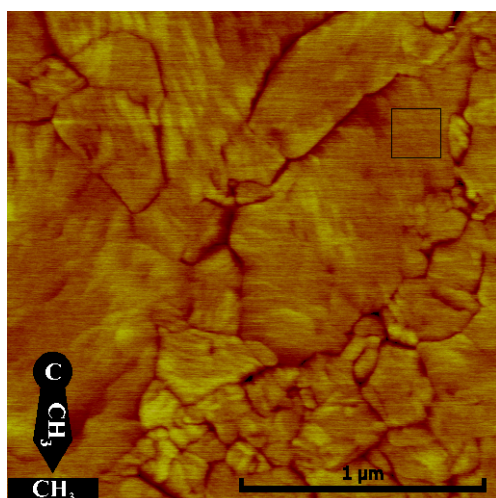


Abbildung 5-13-C: $*S-C_{10}H_{20}-CH_3$ -Monolage mit $*S-C_{15}H_{30}-CH_3$ funktionalisierter Spitze im *Contactmode* gemessen.

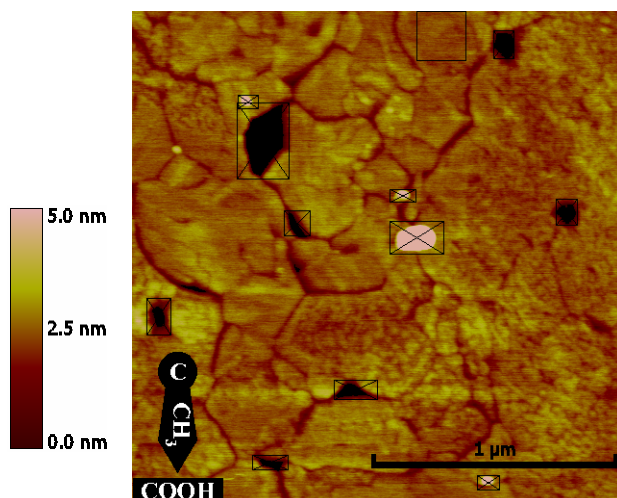


Abbildung 5-13-D: $*S-C_{10}H_{20}-COOH$ -Monolage mit $*S-C_{15}H_{30}-CH_3$ funktionalisierter Spitze im *Contactmode* gemessen.

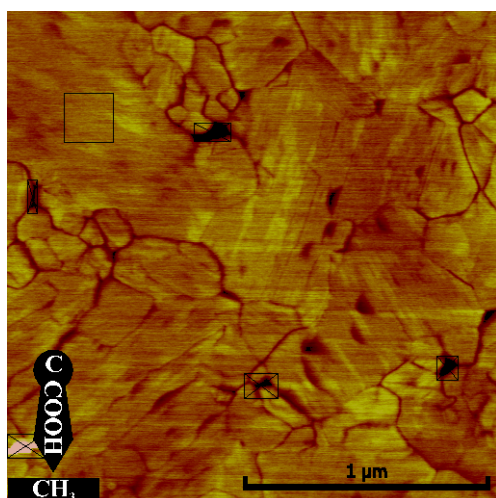


Abbildung 5-13-E: $*S-C_{10}H_{20}-CH_3$ -Monolage mit $HS-C_{10}H_{20}-COOH$ funktionalisierter Spitze im *Contactmode* gemessen.

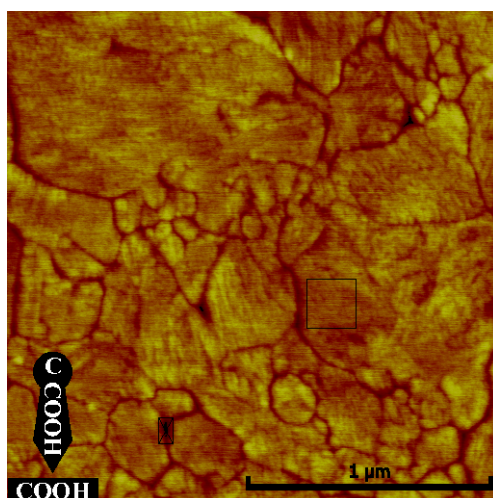


Abbildung 5-13-F: $*S-C_{10}H_{20}-COOH$ -Monolage mit $HS-C_{10}H_{20}-COOH$ funktionalisierter Spitze im *Contactmode* gemessen.

Eine visuelle Interpretation dieser Abbildungen fällt offensichtlich schwer. Die Aufnahme der hydrophilen Schicht mit ebenfalls hydrophil funktionalisierter Spitze erscheint jedoch am wenigsten scharf. Dies wird durch weitere hier nicht abgebildete Aufnahmen bestätigt. Es ist festzustellen, dass der RMS-Wert sehr hoch ist.

5.3.2.2 *Messungen im Frictionmode*

Eine andere Information als die der Topologie erhält man, wenn man Abbildungen im *Frictionmode* aufnimmt. Die Ergebnisse werden hier den Abbildungen im *Contactmode* gegenübergestellt. Auch wenn diese Gegenüberstellung sehr umfangreich ist, lässt sie sich einfach überschauen, da die jeweils zu vergleichenden Messungen simultan, also zur gleichen Zeit an identischer Stelle erfolgen.

Man muss davon ausgehen, dass der *Frictionmode* für zukünftige Untersuchungen sehr wichtig sein wird. Daher werden alle sechs Messungen ausführlich verglichen, jeweils zwei Messungen erfolgten mit der gleichen Spitze. Entsprechend sind diese im Folgenden aufgegliedert. Die Abbildungen, die im *Contactmode* aufgenommen wurden, sind stets auf der linken Seite abgebildet, die entsprechenden Abbildungen im *Frictionmode* sind rechts abgebildet.

Die Messskala für die Abbildungen im *Contactmode* reicht von 0 nm bis 5 nm und findet sich auf der nächsten Seite. Die Messskala für Abbildungen im *Frictionmode* reicht von 0 mV bis 40 mV und findet sich je einmal auf dieser und der nächsten Seite.

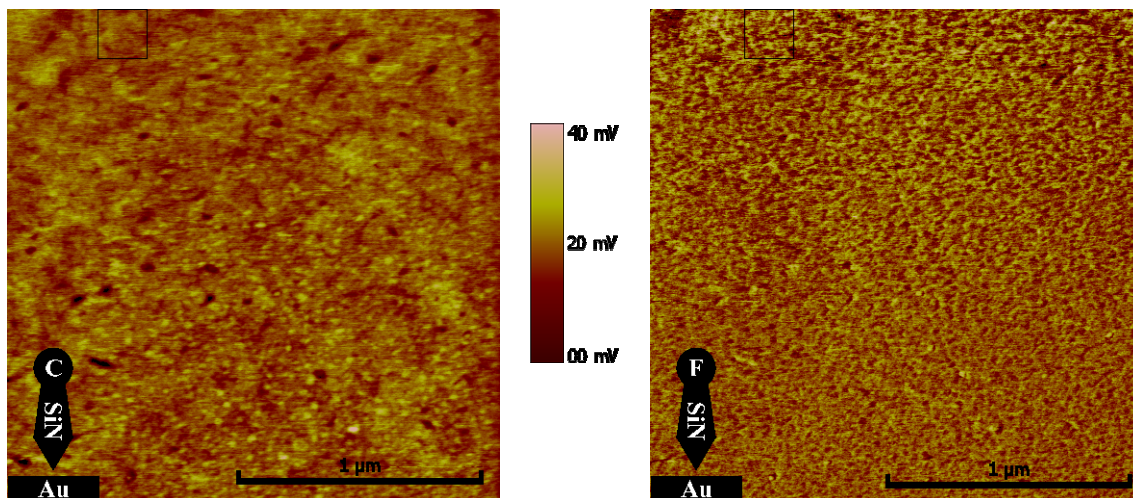


Abbildung 5-14-A: Unbehandelte Goldoberfläche mit unbehandelter Spitze im *Contactmode* gemessen.

Abbildung 5-14-B: Unbehandelte Goldoberfläche mit unbehandelter Spitze simultan an gleicher Stelle im *Frictionmode* gemessen.

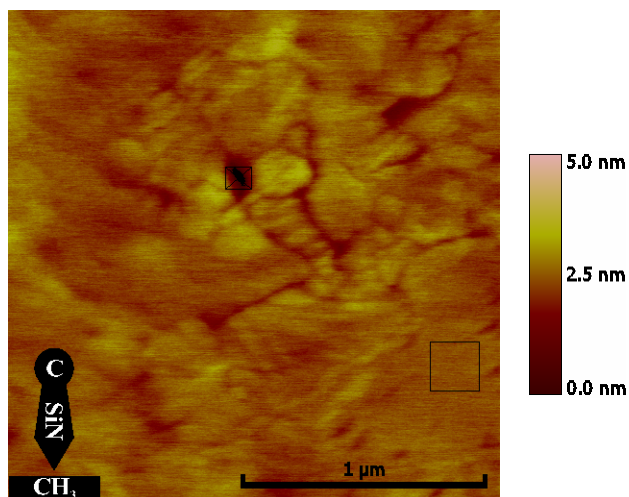


Abbildung 5-14-C: *S-C₁₅H₃₀-CH₃-Monolage mit unbehandelter Spitze im *Contactmode* gemessen.

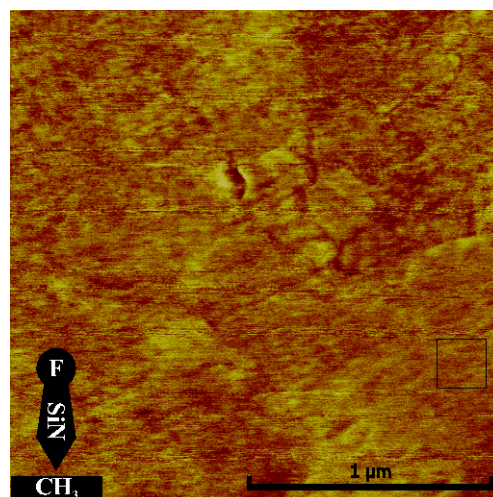


Abbildung 5-14-D: *S-C₁₅H₃₀-CH₃-Monolage mit unbehandelter Spitze simultan an gleicher Stelle im *Frictionmode* gemessen.

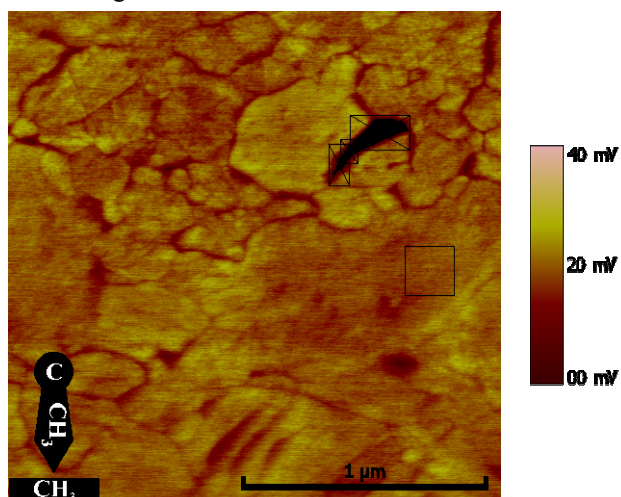


Abbildung 5-14-E: *S-C₁₅H₃₀-CH₃-Monolage mit hydrophob funktionalisierter Spitze (HS-C₁₅H₃₀-CH₃) im *Contactmode* gemessen.

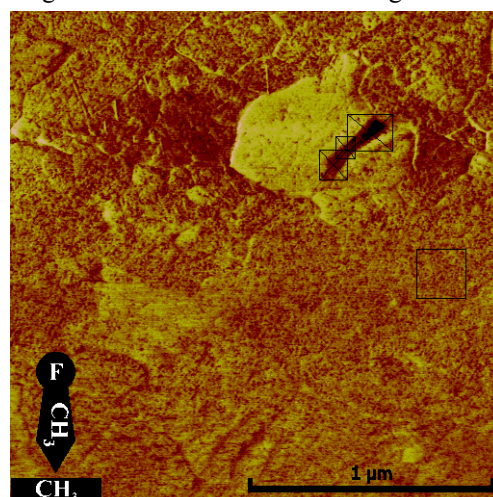


Abbildung 5-14-F: *S-C₁₅H₃₀-CH₃-Monolage mit hydrophob funktionalisierter Spitze (HS-C₁₅H₃₀-CH₃) simultan an gleicher Stelle im *Frictionmode* gemessen.

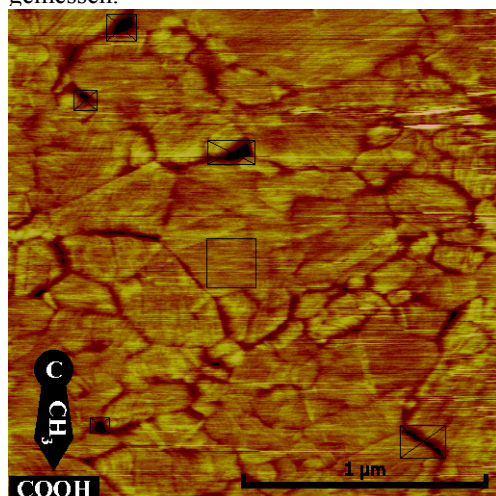


Abbildung 5-14-G: *S-C₁₀H₂₀-COOH-Monolage mit hydrophob funktionalisierter Spitze (HS-C₁₅H₃₀-CH₃) im *Contactmode* gemessen.

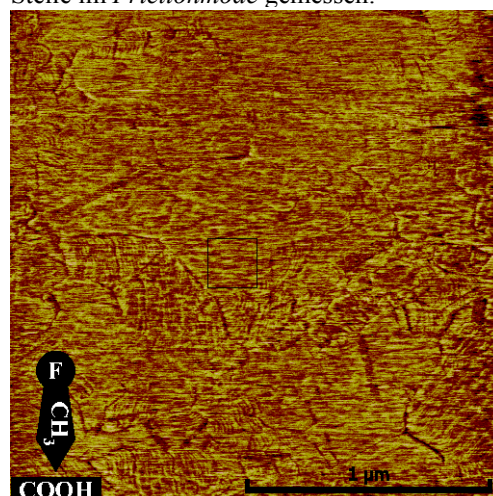


Abbildung 5-14-H: *S-C₁₀H₂₀-COOH-Monolage mit hydrophob funktionalisierter Spitze (HS-C₁₅H₃₀-CH₃) simultan an gleicher Stelle im *Frictionmode* gemessen.

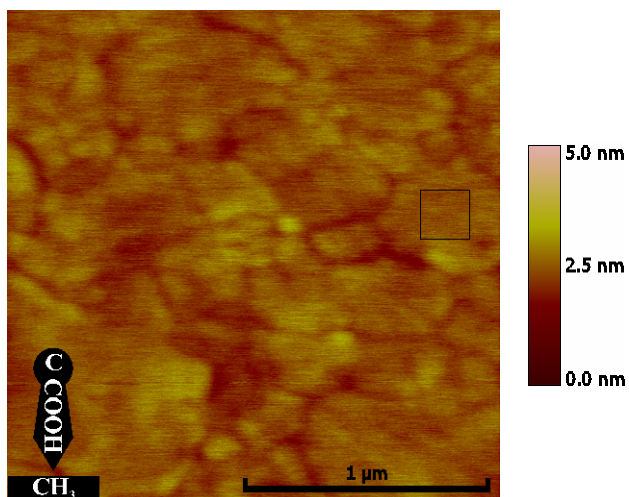


Abbildung 5-14-J: *S-C₁₅H₃₀-CH₃-Monolage mit hydrophil funktionalisierter Spitze (HS-C₁₀H₂₀-COOH) im *Contactmode* gemessen.

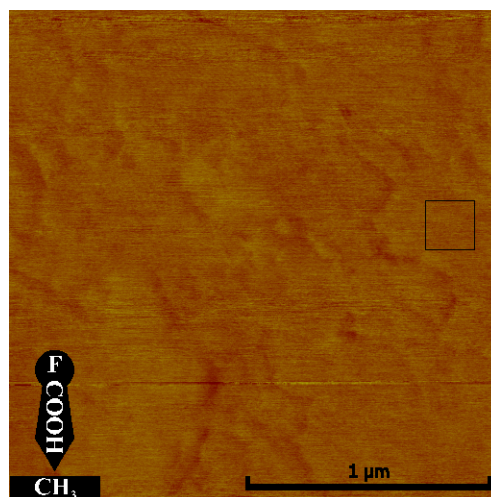


Abbildung 5-14-K: *S-C₁₅H₃₀-CH₃-Monolage mit hydrophob funktionalisierter Spitze (-C₁₀H₂₀-COOH) simultan an gleicher Stelle im *Frictionmode* gemessen.

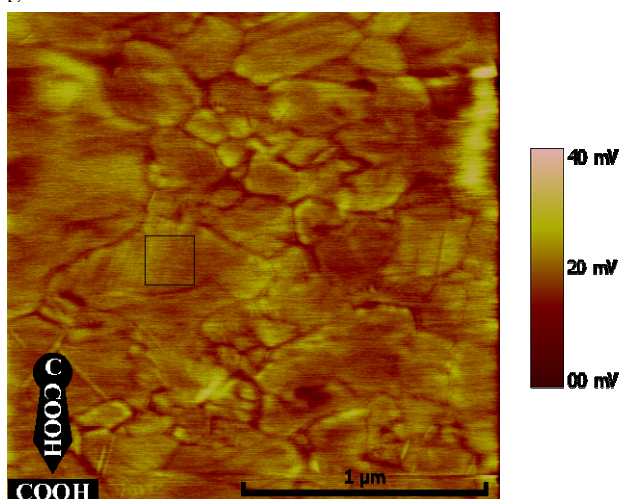


Abbildung 5-14-L: *S-C₁₀H₂₀-COOH-Monolage mit hydrophil funktionalisierter Spitze (HS-C₁₀H₂₀-COOH) im *Contactmode* gemessen.

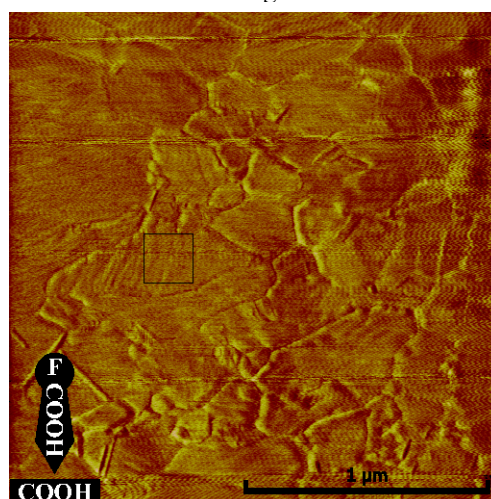


Abbildung 5-14-M: *S-C₁₀H₂₀-COOH-Monolage mit hydrophob funktionalisierter Spitze (-C₁₀H₂₀-COOH) simultan an gleicher Stelle im *Frictionmode* gemessen.

Zunächst werden die Messungen ohne funktionalisierte Spitze gezeigt, die Abbildungen 5-14-A (*Contactmode*) und 5-14-B (*Frictionmode*) geben die Messung auf einer unbehandelten Goldschicht, die wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, bei der GSI erzeugt wurde, wieder. Die Abbildungen 5-14-C (*Contactmode*) und 5-14-D (*Frictionmode*) zeigen eine hydrophobe HS-C₁₅H₃₀-CH₃-Monolage, die mit nicht präparierter Siliziumnitridspitze vermessen wurde. Die Abbildungen 5-14-E (*Contactmode*) und 5-14-F (*Frictionmode*) zeigen die gleiche Schicht wie in den Abbildungen C&D zu sehen, jedoch diesmal mit einer hydrophob funktionalisierten Spitze (HS-C₁₅H₃₀-CH₃-Monolage) vermessen. Die Abbildungen 5-14-G (*Contactmode*) und 5-14-H (*Frictionmode*) wur-

den mit der gleichen Spitze gemessen, allerdings ist die vermessene Oberfläche eine andere: Diese $\text{*S-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-COOH}$ -Monolage endet mit einer Carboxylgruppe.

Die Abbildungen 5-14-J (*Contactmode*) und 5-14-K (*Frictionmode*) zeigen wiederum die in 5-14-C&D bzw. 5-14-E&F abgebildete hydrophobe Schicht, nun wurde jedoch mit einer hydrophil funktionalisierten Spitze ($\text{HS-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-COOH}$ -Monolage) gemessen. Mit dieser Spitze wurden auch die Abbildungen 5-14-L (*Contactmode*) und 5-14-M (*Frictionmode*) vermessen, hier wurde jedoch erneut die hydrophile Schicht (vgl. auch Abbildungen 5-14-G&H) gemessen.

Abbildung	<i>Contactmode</i>	<i>Frictionmode</i>	Bemerkung
5-14-A&B	RMS = 0,397 nm	RMS = 5,987 mV	Spitze: SiN
	RMS _{Box} = 0,275 nm	RMS _{Box} = 7,723 mV	Oberfl.: Au
5-14-C&D	RMS _k = 0,284 nm	RMS = 3,842 mV	Spitze: SiN
	RMS _{Box} = 0,105 nm	RMS _{Box} = 2,265 mV	Oberfl.: $\text{HS-C}_{15}\text{H}_{30}\text{-CH}_3$
5-14-E&F	RMS _k = 0,355 nm	RMS = 4,448 mV	Spitze: $\text{HS-C}_{15}\text{H}_{30}\text{-CH}_3$
	RMS _{Box} = 0,144 nm	RMS _{Box} = 3,068 mV	Oberfl.: $\text{HS-C}_{15}\text{H}_{30}\text{-CH}_3$
5-14-G&H	RMS _k = 0,520 nm	RMS _k = 6,890 mV	Spitze: $\text{HS-C}_{15}\text{H}_{30}\text{-CH}_3$
	RMS _{Box} = 0,240 nm	RMS _{Box} = 5,515 mV	Oberfl.: $\text{HS-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-COOH}$
5-14-J&K	RMS _k = 0,251 nm	RMS _k = 1,095 mV	Spitze: $\text{HS-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-COOH}$
	RMS _{Box} = 0,121 nm	RMS _{Box} = 0,784 mV	Oberfl.: $\text{HS-C}_{15}\text{H}_{30}\text{-CH}_3$
5-14-L&M	RMS = 0,400 nm	RMS = 4,984 mV	Spitze: $\text{HS-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-COOH}$
	RMS _{Box} = 0,143 nm	RMS _{Box} = 2,035 mV	Oberfl.: $\text{HS-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-COOH}$

Tabelle 5-10: Gegenüberstellung der RMS-Werte der Abbildungen 5-14. Gezeigt werden die Messergebnisse hydrophober und hydrophiler Spitzen auf ebenfalls hydrophoben und hydrophilen Monolagen im *Contactmode* im Vergleich zum *Frictionmode*. Die RMS_{Box}-Werte wurden in den jeweils korrespondierenden Abbildungen zunächst im *Contactmode* ermittelt und anschließend an der gleichen Stelle auch im *Frictionmode* errechnet.

Da die Goldoberfläche in Abbildung 5-14-A unter anderen Voraussetzungen entstand als alle anderen verwendeten Goldschichten, ist ein Vergleich zu diesen nur bedingt sinnvoll. Was man allerdings erkennen kann, ist, dass im *Frictionmode* die Unebenheiten der Goldoberfläche (Abbildung 5-14-B) noch stärker zur Geltung kommen. So erklärt es sich auch, dass der RMS-Wert im *Frictionmode* (dieser wird in mV angegeben) sehr hoch liegt. Der RMS-Wert der Box, die an der gleichen Stelle wie in Abbildung 5-14-A liegt, ist sogar höher als der Wert über die gesamte Fläche. In Vergleich

zwischen Abbildung 5-14-C & D zeigt sich, dass der *Frictionmode* die Korngrenzen der Goldschicht nicht so präzise aufnimmt, wie es im *Contactmode* passiert. Dies wird durch den Vergleich der Abbildungen 5-14-E & F bestätigt.

Die hydrophob funktionalisierte Spitze hat im *Frictionmode* (Abbildung 5-14-H) eine starke Wechselwirkung mit der Oberfläche, wohingegen die hydrophil funktionalisierte Spitze mit der hydrophoben Oberfläche im gleichen Modus nur eine geringe Wechselwirkung hat (Abbildung 5-14-K). Eine mit der hydrophob/hydrophob Wechselwirkung der Abbildungen 5-14-E & F vergleichbare Wechselwirkung ist in Abbildung 5-14-L bzw. M zu erkennen, in der die Wechselwirkung zwischen hydrophiler Spitze mit ebensolcher Oberfläche gemessen wurde.

5.3.2.3 Unter Flüssigkeit

Es wurde ebenfalls versucht, die Charakterisierung der *Self-assembled Monolayers* durch das Messen unter einer Flüssigkeit zu optimieren. Gezeigt werden sechs Abbildungen, jeweils links ist die Messung unter den bekannten Laborbedingungen, rechts ist eine Messung unter Ethanol abgebildet. Es wurde immer die gleiche Oberfläche vermessen, eine HS-C₁₅H₃₀-CH₃-Monolage mit hydrophober Endgruppe. Die Messungen erfolgten in den Abbildungen 5-15-A (an Luft) bzw. 5-15-B (unter Ethanol) mit einer Siliziumnitridspitze, in Abbildung 5-15-C (an Luft) bzw. 5-15-D (unter Ethanol) mit einer HS-C₁₅H₃₀-CH₃-funktionalisierten hydrophoben Spitze und bei den Abbildungen 5-15-E (an Luft) bzw. 5-15-F (unter Ethanol) mit einer HS-C₁₀H₂₀-HS-C₁₀H₂₀-COOH-funktionalisierten Spitze. Diese Messung erfolgte im *Contactmode*.

an Luft		unter Ethanol		Funktionalität der Spitze
5-15-A	RMS = 0,246 nm RMS _{Box} = 0,116 nm	5-15-B	RMS = 0,357 nm RMS _{Box} = 0,099 nm	keine
5-15-C	RMS = 0,300 nm RMS _{Box} = 0,126 nm	5-15-D	RMS = 0,343 nm RMS _{Box} = 0,163 nm	Hydrophob HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃
5-15-E	RMS = 0,241 nm RMS _{Box} = 0,115 nm	5-15-F	RMS = 0,315 nm RMS _{Box} = 0,133 nm	Hydrophil HS-C ₁₀ H ₂₀ -HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH

Tabelle 5-11: Gegenüberstellung der RMS-Werte der Abbildungen 5-15. Gezeigt werden die Messergebnisse hydrophober und hydrophiler Spitzen auf hydrophoben Monolagen im *Contactmode* im Vergleich zwischen Messungen an der Luft und unter Ethanol.

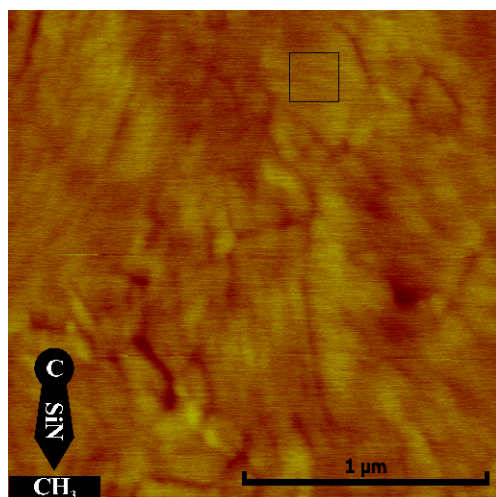


Abbildung 5-15-A: *S-C₁₅H₃₀-CH₃-Monolage mit nicht funktionalisierter Spitze im *Contactmode* unter Luft gemessen.

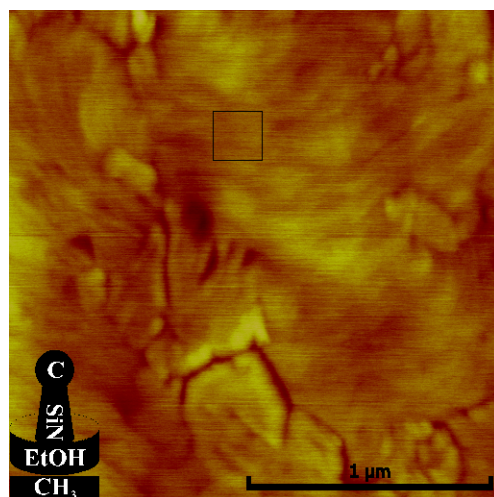


Abbildung 5-15-B: *S-C₁₅H₃₀-CH₃-Monolage mit nicht funktionalisierter Spitze im *Contactmode* unter Ethanol gemessen.

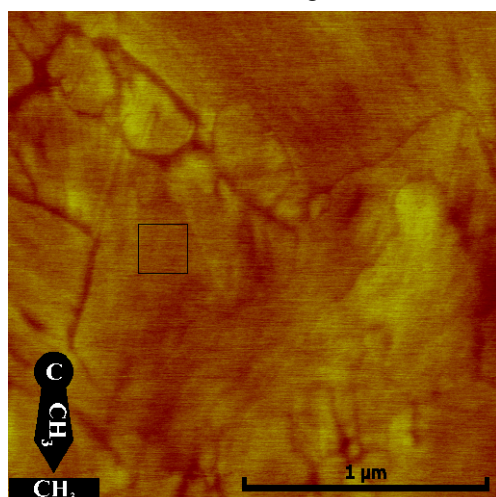


Abbildung 5-15-C: *S-C₁₅H₃₀-CH₃-Monolage mit hydrophob funktionalisierter Spitze (HS-C₁₅H₃₀-CH₃) im *Contactmode* unter Luft gemessen.

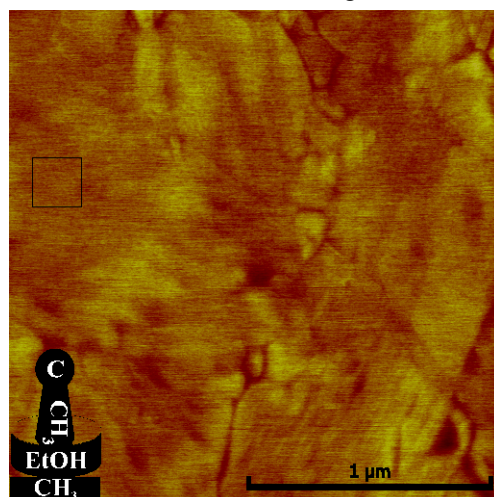


Abbildung 5-15-D: *S-C₁₅H₃₀-CH₃-Monolage mit hydrophob funktionalisierter Spitze (HS-C₁₅H₃₀-CH₃) im *Contactmode* unter Ethanol gemessen.

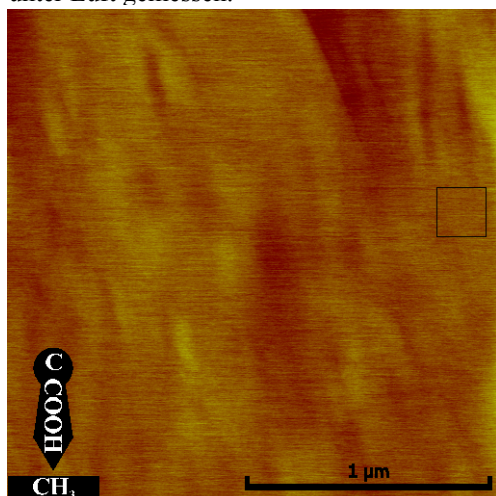


Abbildung 5-15-E: *S-C₁₅H₃₀-CH₃-Monolage mit hydrophil funktionalisierter Spitze (HS-C₁₀H₂₀-COOH) im *Contactmode* unter Luft gemessen.

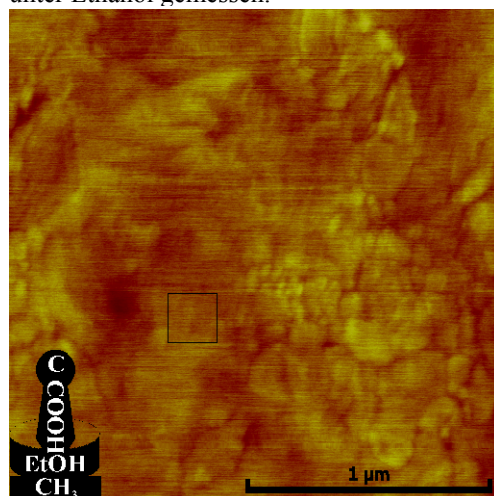


Abbildung 5-15-F: *S-C₁₅H₃₀-CH₃-Monolage mit hydrophil funktionalisierter Spitze (HS-C₁₀H₂₀-COOH) im *Contactmode* unter Ethanol gemessen.

Die Abbildungen an Luft und unter Ethanol unterscheiden sich nicht maßgeblich, am deutlichsten noch bei der Messung mit hydrophober Spitze. Die Messung mit hydrophiler Spitze auf der hydrophoben Oberfläche ist unter Ethanol viel deutlicher und weniger verschwommen.

5.3.3 Ergebnisse der Kraftmessungen im *Force-Volume-Mode*

5.3.3.1 Kraft-Abstandskurven

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit, deren Ziel es unter anderem ist, viele unterschiedliche Methoden zur Untersuchung von *Self-assembled Monolayers* gegenüber zu stellen und die erzielten Ergebnisse zu bewerten, wurden neben den Untersuchungen zur Topographie auch Kraft-Abstands-Untersuchungen durchgeführt. Der so genannte *Force-Mode* wurde bereits theoretisch erläutert. Hier soll nun dargestellt werden, welche Ergebnisse beim Messen/Anwenden erzielt wurden. Gezeigt werden sechs Kurven. In diesen Kurven ist der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche gegen die Deflektion aufgetragen. Die Deflektion ist ein im System an der Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche stets neu geeichter Wert, der mit der Verbiegung der Spitze korreliert. Er hat nur geringe quantitative Aussagekraft, wird aber mit dem erwähnten Eichfaktor zur Berechnung der zur Ablösung notwendigen Kraft herangezogen. Die Qualität der Abbildungen ist durch den Export aus der Systemsoftware gering. Dennoch werden hier aus Gründen der Übersichtlichkeit die noch nicht weiter verarbeiteten Kurven dargestellt. Aufbereitete Daten und daraus errechnete Kurven mit approximierten Tiefpunkten der Kurven sind im Anhang Kapitel 9.2 zu finden. Diese bilden die Grundlage für die Kraftberechnungen, deren Ergebnisse in Tabelle 5-12 aufgelistet sind.

Es wurden drei unterschiedliche Proben mit drei unterschiedlichen Spitzen untersucht. Dargestellt wird die Kraftabstandskurve, die bei der Annäherung einer unbehandelten Spitze an eine unbehandelte Goldoberfläche aufgezeichnet wurde (Abbildung 5-16-A). Abbildung 5-16-B zeigt die Kurve der gleichen Spitze bei Annäherung an eine mit hydrophober Monolage ($\text{HS-C}_{15}\text{H}_{30}\text{-CH}_3$) beschichtete Oberfläche. Abbildung 5-16-C und Abbildung 5-16-D entstanden bei der Annäherung einer hydrophoben Spitze an eine hydrophobe (C) bzw. eine hydrophile (D) Monolage. Analog dazu entstanden Abbildung E (hydrophob) und Abbildung F (hydrophil) jeweils bei Annäherung der hydrophilen Spitze an die entsprechende Monolage.

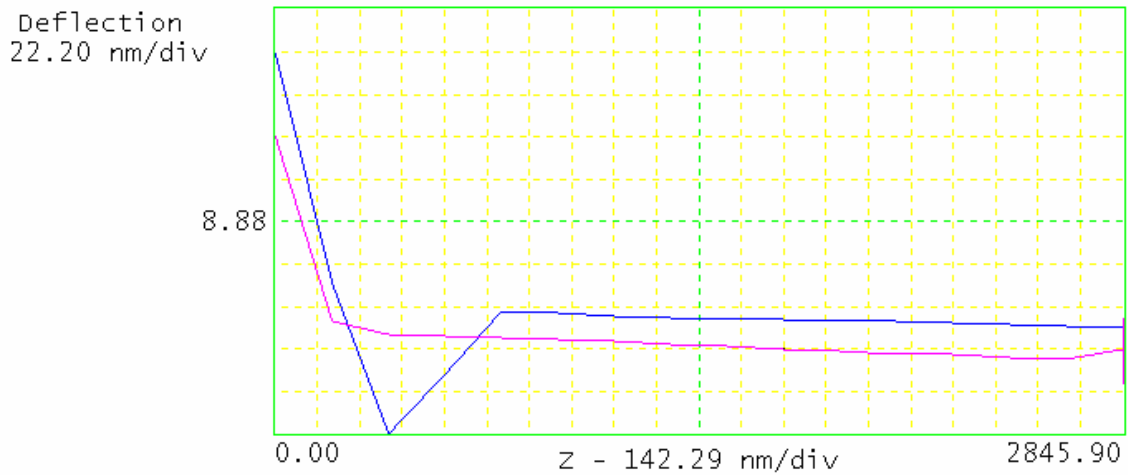


Abbildung 5-16-A: Kraft-Abstandskurve einer nicht funktionalisierten SiN-Spitze bei der Annäherung (lila) und Ablösung (blau) von einer nicht behandelten Goldoberfläche. Auf der x-Achse ist der Abstand, auf der y-Achse die Deflektion aufgetragen.

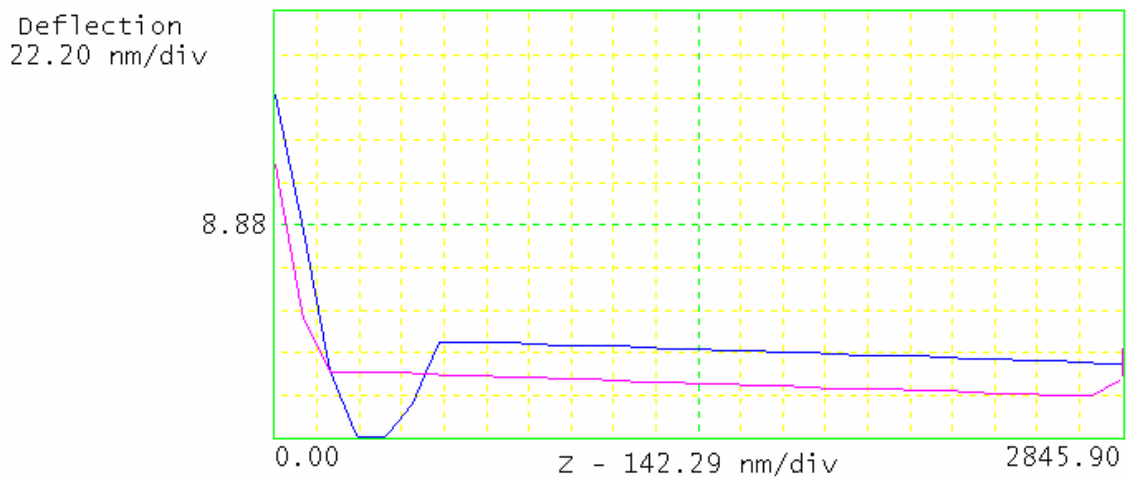


Abbildung 5-16-B: Kraft-Abstandskurve einer nicht funktionalisierten SiN-Spitze bei der Annäherung (lila) und Ablösung (blau) von einer hydrophob beschichteten Goldoberfläche (HS-C₁₅H₃₀-CH₃). Auf der x-Achse ist der Abstand, auf der y-Achse die Deflektion aufgetragen.

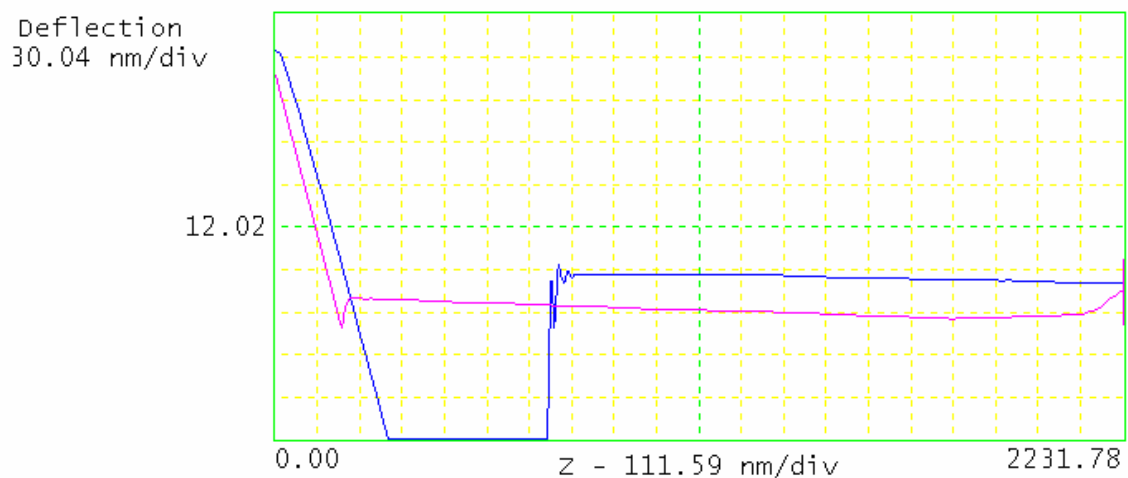


Abbildung 5-16-C: Kraft-Abstandskurve einer hydrophob funktionalisierten Spitze (HS-C₁₅H₃₀-CH₃) bei der Annäherung (lila) und Ablösung (blau) von einer ebenfalls hydrophob beschichteten Goldoberfläche (HS-C₁₅H₃₀-CH₃). Auf der x-Achse ist der Abstand, auf der y-Achse die Deflektion aufgetragen.

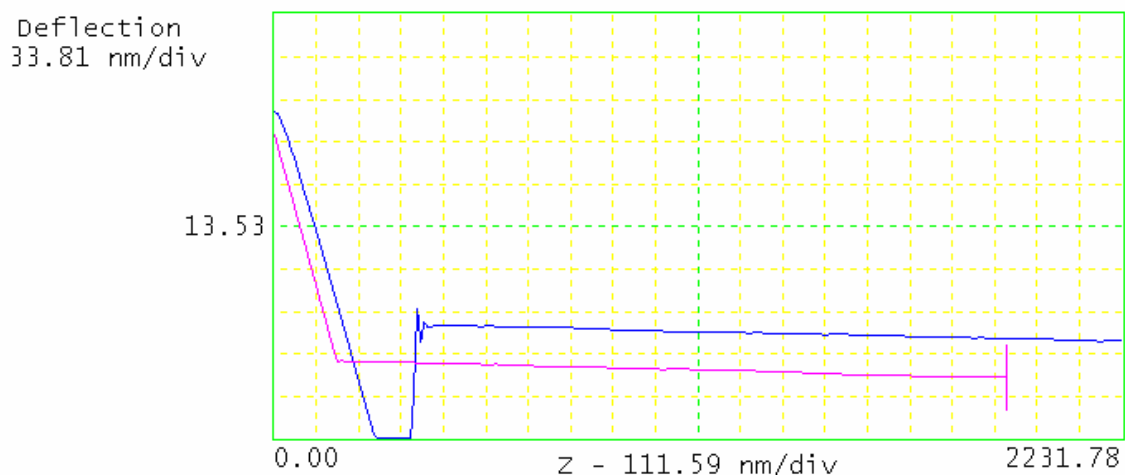


Abbildung 5-16-D: Kraft-Abstandskurve einer hydrophob funktionalisierten Spitze ($\text{HS-C}_{15}\text{H}_{30}\text{-CH}_3$) bei der Annäherung (lila) und Ablösung (blau) von einer hydrophil beschichteten Goldoberfläche ($\text{HS-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-COOH}$). Auf der x-Achse ist der Abstand, auf der y-Achse die Deflektion aufgetragen.

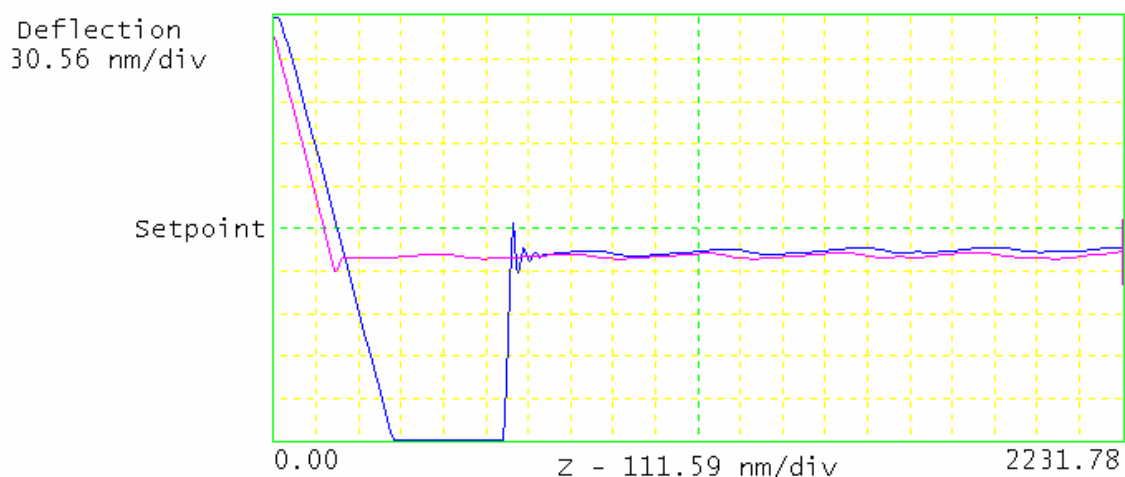


Abbildung 5-16-E: Kraft-Abstandskurve einer hydrophil funktionalisierten Spitze ($\text{HS-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-COOH}$) bei der Annäherung (lila) und Ablösung (blau) von einer hydrophob beschichteten Goldoberfläche ($\text{HS-C}_{15}\text{H}_{30}\text{-CH}_3$). Auf der x-Achse ist der Abstand, auf der y-Achse die Deflektion aufgetragen.

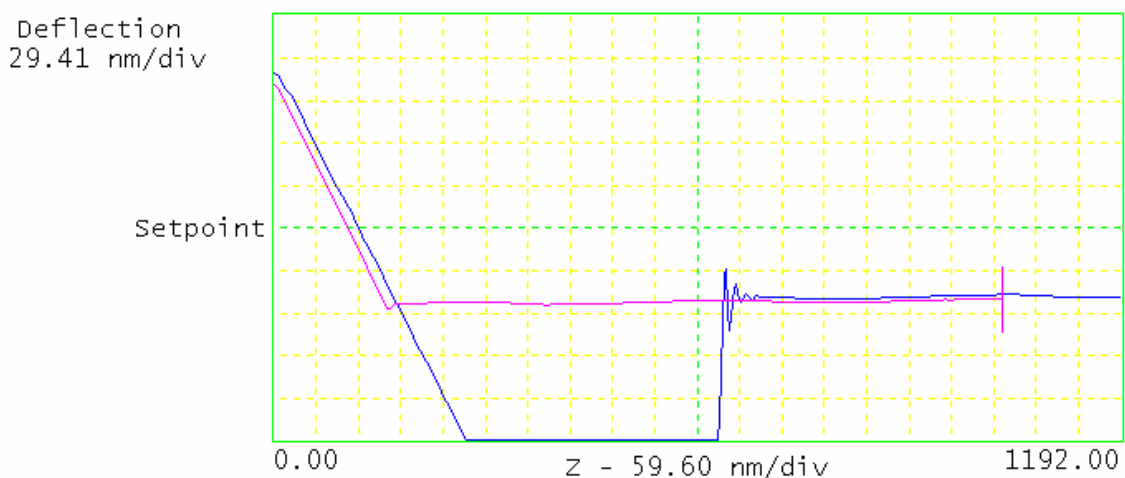


Abbildung 5-16-F: Kraft-Abstandskurve einer hydrophil funktionalisierten Spitze ($\text{HS-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-COOH}$) bei der Annäherung (lila) und Ablösung (blau) von einer ebenfalls hydrophil beschichteten Goldoberfläche ($\text{HS-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-COOH}$). Auf der x-Achse ist der Abstand, auf der y-Achse die Deflektion aufgetragen.

Es zeigt sich, dass sich alle Kurven im Verlauf unterscheiden. Dies lässt jedoch zunächst keine weiteren Schlüsse zu, da aus technischen Gründen unterschiedliche Skalen verwendet werden mussten. Aus den Abbildungen lässt sich allerdings herausrechnen, welche Kraft auf die Spitze wirken musste, bevor sich die Spitze wieder von der Oberfläche löst. Die Berechnung kann im Anhang nachvollzogen werden.

	Kraft [nN]	Spitze	Oberfläche
5-16-A	763,2	SiN	Au
5-16-B	680,5	SiN	HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃
5-16-C	2554,0	HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃	HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃
5-16-D	1246,0	HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃	HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH
5-16-E	1962,0	HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH	HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃
5-16-F	2312,3	HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH	HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH

Tabelle 5-12: Gegenüberstellung der Adhäsionskräfte zwischen Spitze und Oberfläche. Die Kraft ist in der 2. Spalte in nN angegeben und wurde anhand der abgebildeten Grafiken 5-16 ermittelt. Die verwendeten Graphen wurden anhand exportierter Daten erneut berechnet und sind im Anhang abgebildet.

Offensichtlich ist die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe bei der nicht modifizierten Spitze mit Abstand am geringsten. Die Wechselwirkungen zwischen den gleichen Monolagen sind erwartungsgemäß am höchsten. Es überrascht allerdings, dass die Wechselwirkung zwischen den beiden hydrophoben *Self-assembled Monolayers* sogar noch etwas höher als bei den hydrophilen Monolagen ist. Da diese Messungen im Rahmen dieser Arbeit nicht reproduziert wurden, können die Angaben nur als Richtgröße dienen.

5.3.3.2 Homogenität der Probe

Es wurden nicht nur Kraft-Abstandsmessungen an einer Stelle der Proben durchgeführt, sondern mit dem *Force-Volume-Mode* über eine Probenfläche von 2 µm an bis zu 32*32 Stellen. Dies wird hier nur stellvertretend in der Abbildung 5-17-A für das *Force-Volume* der hydrophilen Spitze (HS-C₁₀H₂₀-COOH) mit der hydrophilen Schicht (HS-C₁₀H₂₀-COOH) und in der Abbildung 5-17-B für das *Force-Volume* der hydrophoben Spitze (HS-C₁₅H₃₀-CH₃) mit der selben hydrophilen Schicht (HS-C₁₀H₂₀-COOH) dargestellt.

Auf den Abbildungen (jeweils rechts unten), auf denen unterschiedlich starke Wechselwirkungen mit unterschiedlichen Farben dargestellt werden, erkennt man zweierlei deutlich: Zum einen unterscheiden sich die Wechselwirkungen innerhalb einer Probe nicht sehr stark und geben in keinem Fall Hinweise auf irgendeine Struktur. Zum anderen wird deutlich, dass 1024 Messpunkte auf einer Fläche von $4\text{ }\mu\text{m}^2$ nicht aussagekräftig genug sind.

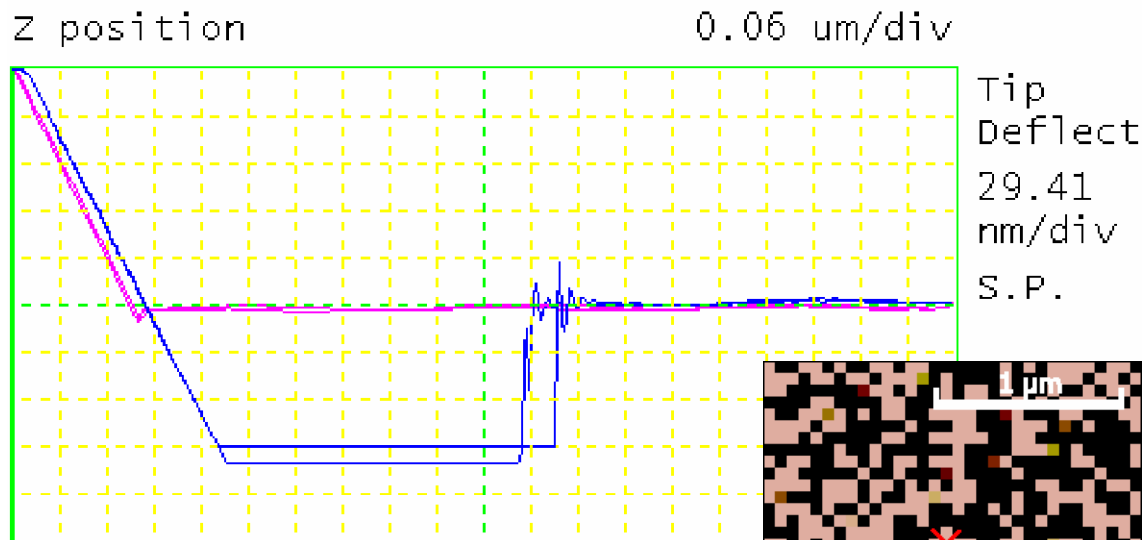


Abbildung 5-17-A: Oben: zwei Kraftabstandskurven die an den beiden Stellen der Abbildung (rechts) aufgezeichnet wurden. Aufgetragen ist in der Kraft-Abstandskurve die Entfernung zwischen Spitze und Oberfläche gegen die Deflektion. Rechts scheint die Oberfläche inhomogen. Spitze und Oberfläche sind hydrophil beschichtet ($\text{HS-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-COOH}$).

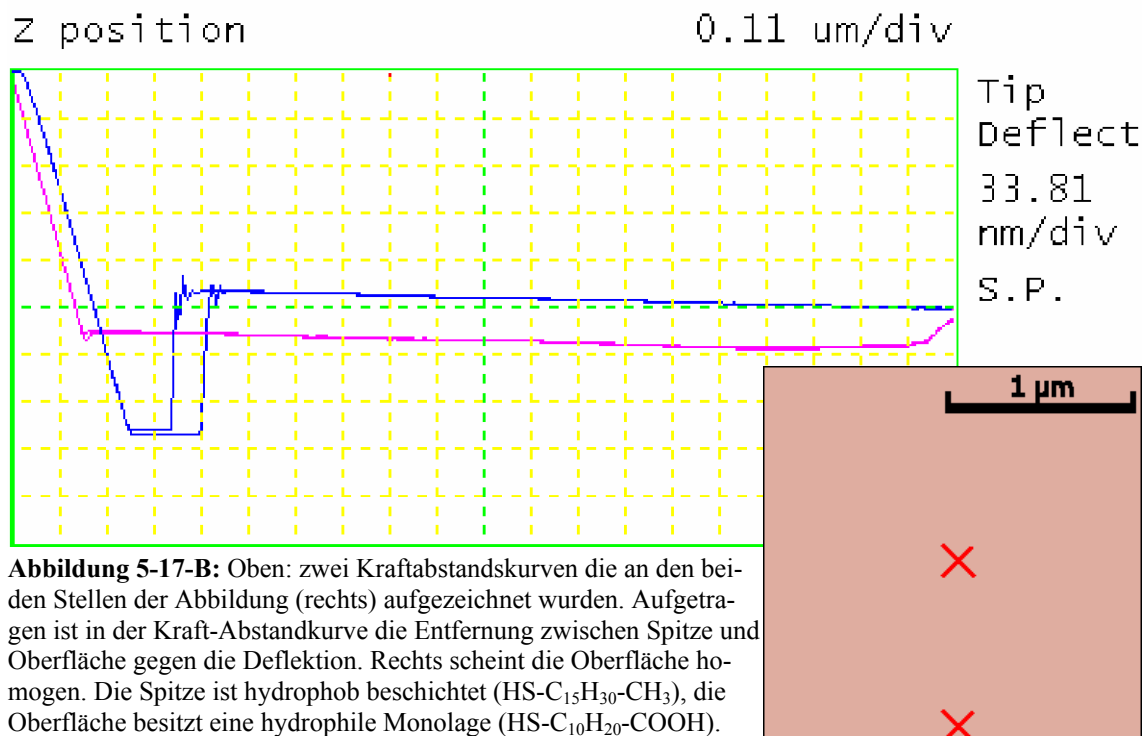


Abbildung 5-17-B: Oben: zwei Kraftabstandskurven die an den beiden Stellen der Abbildung (rechts) aufgezeichnet wurden. Aufgetragen ist in der Kraft-Abstandskurve die Entfernung zwischen Spitze und Oberfläche gegen die Deflektion. Rechts scheint die Oberfläche homogen. Die Spitze ist hydrophob beschichtet ($\text{HS-C}_{15}\text{H}_{30}\text{-CH}_3$), die Oberfläche besitzt eine hydrophile Monolage ($\text{HS-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-COOH}$).

Dennoch werden hier diese Abbildungen erläutert, da es so scheint, dass Abbildung 5-17-A nicht homogen ist, und sich die Wechselwirkungen innerhalb der Probe verändern. Rechnet man allerdings aus, welche Veränderungen angezeigt werden, kann man diese Veränderungen im aktuellen Stadium der Arbeit vernachlässigen. Zur Verdeutlichung sind oben bereits zwei Kraft-Abstandskurven in einem Graphen zusammengefasst abgebildet. Diese wurden an den mit einem roten Kreuz gekennzeichneten Stellen gemessen. Die Ergebnisse der Berechnung finden sich nochmals in der folgenden Tabelle.

	Kraft [nN]	Spitze	Oberfläche	Position
5-17-A ₁	2312,3	HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH	HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH	zentriert, Mitte
5-17-A ₂	2485,1			unten, Mitte

Tabelle 5-13: Gegenüberstellung der Adhäsionskräfte zwischen Spitze und Oberfläche einer *Force-Volume*-Messung einer hydrophilen Spitze in Wechselwirkung mit einer ebenfalls hydrophilen Oberfläche an zwei unterschiedlichen Stellen.

5.3.4 Messergebnisse bei der Wahl kleinerer Ausschnitte

Vergleicht man die Dimensionen der *Self-assembled Monolayers* und die der gemessenen Abbildungen, kommt man schnell zu dem Schluss, dass es sinnvoll sein könnte, kleinere Abbildungen aufzunehmen, um eine bessere Auflösung zu erzielen. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Abbildungen mit einer Kantenlänge von 200 nm und 20 nm aufgenommen.

Die Abbildungen sind wie folgt angeordnet: Links befindet sich jeweils eine Abbildung mit bekannter 2 µm Kantenlänge, in der Mitte beträgt die Kantenlänge 200 nm, rechts beträgt sie 20 nm. Es wurde stets die gleiche HS-C₁₅H₃₀-CH₃-Monolage mit hydrophober Endgruppe untersucht. In der oberen Reihe wurden die Abbildungen 5-18-A (2 µm), 5-18-B (200 nm) und 5-18-C (20 nm) mit einer nicht präparierten Siliziumnitridspitze erzeugt, in der mittleren Reihe zeigen die Abbildungen 5-18-D (2 µm), 5-18-E (200 nm) und 5-18-F (20 nm) Messergebnisse mit einer hydrophob funktionalisierten Spitze (HS-C₁₅H₃₀-CH₃) und in der unteren Reihe wurden die Abbildungen 5-18-G (2 µm), 5-18-H (200 nm) und 5-18-J (20 nm) mit einer hydrophil präparierten Spitze (HS-C₁₀H₂₀-COOH) erzeugt.

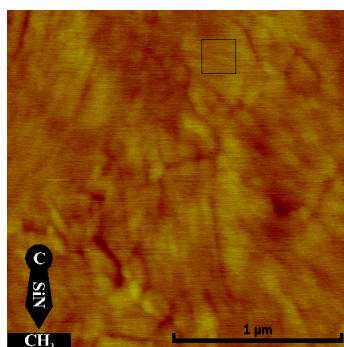


Abbildung 5-18-A: Abbildung einer $*S-C_{15}H_{30}-CH_3$ -Monolage mit nicht funktionalisierter Spitze gemessen. Abbildung: $2\ \mu m \times 2\ \mu m$

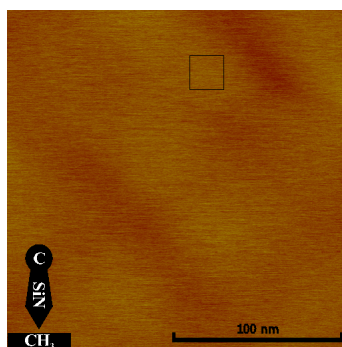
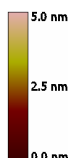


Abbildung 5-18-B: Abbildung einer $*S-C_{15}H_{30}-CH_3$ -Monolage mit nicht funktionalisierter Spitze gemessen. Abbildung: $200\ nm \times 200\ nm$

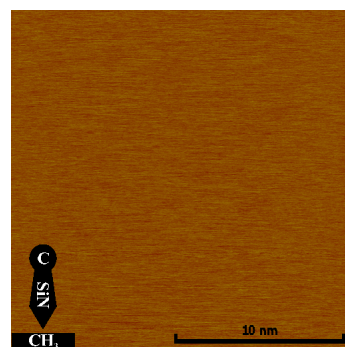


Abbildung 5-18-C: Abbildung einer $*S-C_{15}H_{30}-CH_3$ -Monolage mit nicht funktionalisierter Spitze gemessen. Abbildung: $20\ nm \times 20\ nm$

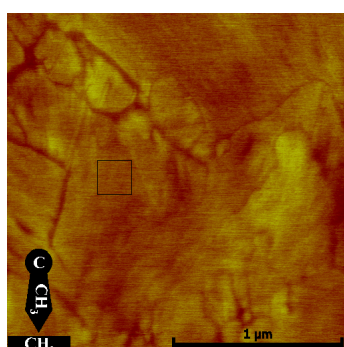


Abbildung 5-18-D: Abbildung einer $*S-C_{15}H_{30}-CH_3$ -Monolage mit hydrophob funktionalisierter Spitze ($HS-C_{15}H_{30}-CH_3$) gemessen. Abbildung: $2\ \mu m \times 2\ \mu m$

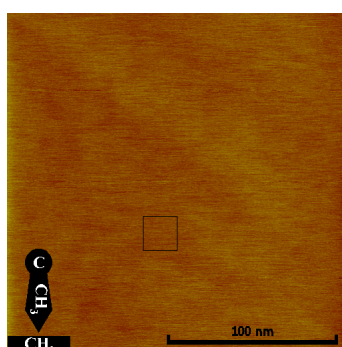


Abbildung 5-18-E: Abbildung einer $*S-C_{15}H_{30}-CH_3$ -Monolage mit hydrophob funktionalisierter Spitze ($HS-C_{15}H_{30}-CH_3$) gemessen. Abbildung: $200\ nm \times 200\ nm$

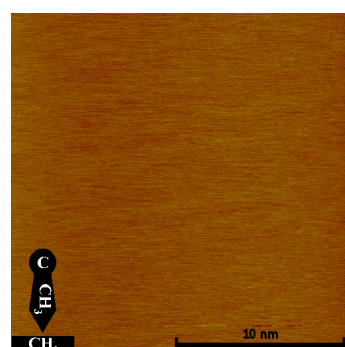


Abbildung 5-18-F: Abbildung einer $*S-C_{15}H_{30}-CH_3$ -Monolage mit hydrophob funktionalisierter Spitze ($HS-C_{15}H_{30}-CH_3$) gemessen. Abbildung: $20\ nm \times 20\ nm$

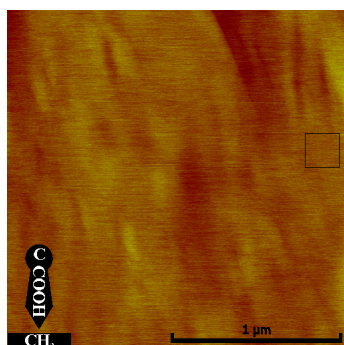


Abbildung 5-18-G: Abbildung einer $*S-C_{15}H_{30}-CH_3$ -Monolage mit hydrophil funktionalisierter Spitze ($HS-C_{10}H_{20}-COOH$) gemessen. Abbildung: $2\ \mu m \times 2\ \mu m$

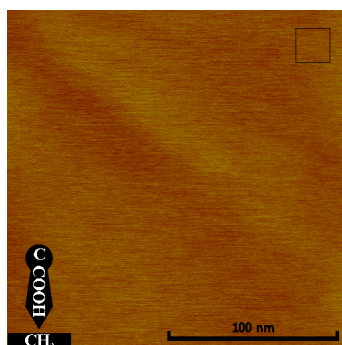


Abbildung 5-18-H: Abbildung einer $*S-C_{15}H_{30}-CH_3$ -Monolage mit hydrophil funktionalisierter Spitze ($HS-C_{10}H_{20}-COOH$) gemessen. Abbildung: $200\ nm \times 200\ nm$

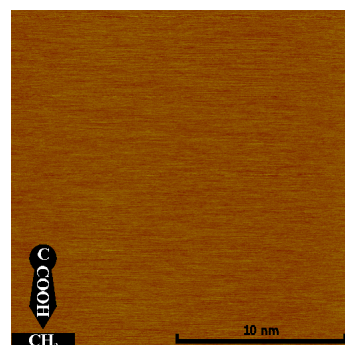


Abbildung 5-18-J: Abbildung einer $*S-C_{15}H_{30}-CH_3$ -Monolage mit hydrophil funktionalisierter Spitze ($HS-C_{10}H_{20}-COOH$) gemessen. Abbildung: $20\ nm \times 20\ nm$

Die Abbildungen 5-18-A, -D und -G sind bereits ausführlich besprochene Abbildungen, aus denen eine Fläche von 200 nm*200 nm und anschließend aus diesen erneut eine Fläche von 20 nm*20 nm heraus vergrößert wurde. Auf diesen Ausschnitten lassen sich allerdings kaum (200 nm) bzw. gar keine (20 nm) Unterschiede zwischen Regionen auf der Oberfläche analysieren. Die RMS-Werte der 200 nm Boxen innerhalb der 2 µm Abbildungen liegen knapp unter den Werten aus dem vergrößerten Ausschnitt.

2000 nm		200 nm		20 nm	
5-18-A	RMS = 0,246 nm	5-18-B	RMS = 0,139 nm	5-18-C	RMS = 0,116 nm
	RMS _{Box} = 0,116 nm		RMS _{Box} = 0,101 nm		
5-18-D	RMS = 0,300 nm	5-18-E	RMS = 0,144 nm	5-18-F	RMS = 0,133 nm
	RMS _{Box} = 0,126 nm		RMS _{Box} = 0,119 nm		
5-18-G	RMS = 0,241 nm	5-18-H	RMS = 0,144 nm	5-18-J	RMS = 0,132 nm
	RMS _{Box} = 0,115 nm		RMS _{Box} = 0,119 nm		

Tabelle 5-14: Gegenüberstellung der RMS-Werte verschiedengroßer Abbildungen. Von links nach rechts nimmt die Kantenlänge der Abbildungen von 2 µm (1. Spalte) über 200 nm (2. Spalte) auf 20 nm (3. Spalte) ab.

6 Diskussion

Im Folgenden sollen die im letzten Kapitel vorgestellten Experimente und Ergebnisse interpretiert und bewertet werden. Die Gliederung entspricht der des vorherigen Kapitels, um den Vergleich zwischen Experiment, Ergebnis und Diskussion zu vereinfachen. Um trotz der Fülle von Daten ein flüssiges Lesen zu ermöglichen, werden die Tabellen aus Kapitel 5 nochmals aufgeführt.

Vorab wird noch erörtert, welche Aussagekraft man den ermittelten RMS-Werten zubilligt. Zum einen sind die RMS-Werte eine gute Möglichkeit, die Abbildungen quantitativ zu beurteilen, zum anderen birgt diese Beurteilung auch das Risiko, die Information der Abbildung zu stark zu verkürzen. Die RMS-Werte schwanken z.B. innerhalb der $200\text{ nm} \times 200\text{ nm}$ Boxen oftmals um $0,005\text{ nm}$ (das entspricht einer Abweichung von ca. 5%), wenn man die Box nur um 10 nm verschiebt. Sicherlich ist es sinnvoll, die ermittelten Werte auch bei der Diskussion einzubeziehen, was bei der vorliegenden Arbeit auch gemacht wird. Auf eine weitreichende Statistik wird weitestgehend verzichtet, da diese nur Sinn macht, wenn man die RMS-Werte anhand von mindestens drei bis fünf Messungen einer Schicht unter identischen Bedingungen ermittelt hätte. Dies war weder Ziel der Arbeit noch wäre es in diesem Rahmen bei der Vielzahl der untersuchten Methoden denkbar gewesen. Eine solche Auswertung kann aber durchaus Ausgangspunkt einer anschließenden Arbeit sein, wenn man sich auf einen bestimmten Messmodus festlegt. Unter diesen Voraussetzungen wäre den RMS-Werten dann eine größere Aussagekraft zuzusprechen.

Die folgende Diskussion basiert auf der Fragestellung, was man zu sehen erwartet hat und inwieweit dies mit den beobachteten Ergebnissen übereinstimmt. In der vorliegenden Arbeit wurden viele unterschiedliche Wege beschritten, keiner dieser Wege wurde vertieft. Es eröffnen sich somit viele Möglichkeiten, in welche Richtung weitere Untersuchungen gestartet werden könnten. Dies soll explizit im nächsten Kapitel zusammengefasst und begründet werden.

6.1 Darstellung und Charakterisierung der Goldoberflächen

6.1.1 Reinheit des Goldes

Die vorliegenden Messungen lassen nicht den Schluss zu, dass das Benutzen eines reineren Goldes zu einer ebeneren Goldoberfläche führt. Weder die Abbildungen noch die RMS-Werte, die in Tabelle 6-1 zusammengefasst wurden, geben hierzu Hinweise. Es ist allerdings bei der Herstellung der Goldschichten beobachtet worden, dass sich der Glimmer dann besser von der Goldschicht lösen lässt, wenn das Gold reiner ist. Da aber gerade dieser Ablöseprozess von vielen sehr schwer zu bestimmenden Parametern, wie z.B. der Menge an Klebstoff, die man auf die Schicht gibt, beeinflusst wird, wird in diesem Zusammenhang nicht die Notwendigkeit gesehen, reineres Gold zu verwenden.

5-03-A Au 99,99 %	5-03-B Au 99,9995 %
RMS = 0,269 nm	RMS = 0,298 nm
RMS _{Box} = 0,175 nm	RMS _{Box} = 0,200 nm

Tabelle 6-1: Gegenüberstellung der RMS-Werte der Abbildungen 5-03 A & B. Untersucht wurde der Einfluss des Reinheitsgehaltes des Goldes auf die Rauigkeit der Goldoberflächen.

Insbesondere, da der gesamte Prozess des Aufdampfens mit vielen unterschiedlichen Verunreinigungen einhergeht. Dass die Reinheit des Gerätes von nicht unerheblicher Bedeutung ist, kann man an der Tatsache erkennen, dass das Ablösen des Goldes besser vonstatten geht, wenn die Aufdampfanlage vor dem eigentlichen Aufdampfvorgang bereits „leer“ vorgeglüht wurde.

Dies führt zur Reinigung der Aufdampfanlage, da sowohl das Vakuum ca. 90 min aufrechterhalten, als auch das Wolframschiffchen bereits einmal ausgeheizt wird.

Grundsätzlich sollte man daher die Aufdampfanlage vor der Benutzung gründlich reinigen, vor allem wenn zuvor ein anderes Material aufgedampft wurde. Noch bessere Ergebnisse kann man sicher erzielen, wenn die Aufdampfanlage stets evakuiert ist und bleibt, sowie die Vakuumglocke vor jedem Bedampfen gereinigt wird. Auf jeden Fall sollte der Rezipient und Einbauten nach Wechsel des Aufdampfmaterials gereinigt werden.

An dieser Stelle soll ebenfalls darauf hingewiesen werden, dass es sich gezeigt hat, dass das Reinigen der Rasterkraftmikroskopscheiben unter vereinfachten Bedingungen zu den gleichen Eigenschaften der Rasterkraftmikroskopscheiben und auch des Substrates geführt hat. Ein Verzicht auf die ausführliche Reinigung ist ohne Relevanz für die Messergebnisse.

6.1.2 Erhitzen des Glimmers

Einen nachweislichen Einfluss hat das Tempern des Glimmers, wenn das Gold schon aufgedampft wurde. Ein Erhitzen des Glimmers vor dem Aufdampfen scheint keinen Einfluss auf die Goldschicht zu haben. Auch wenn die RMS-Werte dies so nicht uneingeschränkt bestätigen, zeigen die Abbildungen dies deutlich.

Dass die Schichten durch das Tempern ebener werden, lässt sich durch eine Umorganisation der Goldoberflächen währenddessen erklären. Offensichtlich reichen auch Temperaturen, die weit unter dem Schmelzpunkt des Goldes liegen, aus, um eine Reorganisation der Kristallstruktur zu ermöglichen. An bestimmten Stellen verschwindet das Gold und es bleiben große „Krater“ zurück, die die Oberfläche insgesamt unebener erscheinen lassen. Dennoch ist die Oberfläche in kleinen Bereichen ebener, als sie es bei den nicht getemperten Objekten ist. Insgesamt ist diese Methode nicht befriedigend, da das Glätten zwar einen Vorteil in der Rauigkeit bringt, die großen „Löcher“ diesen Vorteil dann jedoch ins Gegenteil umkehren. Die Methode des Temperns wurde zur Erzeugung von Goldschichten, die mit *Self-assembled Monolayers* funktionalisiert wurden, nicht angewendet.

5-04-A nicht erhitzt	5-04-B anschließend erhitzt	5-04-C zuvor erhitzt	5-04-D zuvor und anschließend erhitzt
$RMS_k = 0,393 \text{ nm}$	$RMS_k = 0,378 \text{ nm}$	$RMS_k = 0,499 \text{ nm}$	$RMS_k = 0,413 \text{ nm}$
$RMS_{Box} = 0,144 \text{ nm}$	$RMS_{Box} = 0,148 \text{ nm}$	$RMS_{Box} = 0,148 \text{ nm}$	$RMS_{Box} = 0,178 \text{ nm}$

Tabelle 6-2: Gegenüberstellung der RMS-Werte der Abbildungen 5-04. Untersucht wurde der Einfluss des Temperns auf die Rauigkeit der Goldoberflächen.

Offensichtlich führen unterschiedliche Temperaturen beim Tempern zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen. In den Abbildungen 5-05 wird deutlich, dass die Schicht, die bei 550 °C getempert wurde, insgesamt viel stärker von der Methode profitiert hat, als die bei 450 °C getemperte Schicht. Beide Ausgangsschichten sind zumindest über die ganze Fläche relativ ähnlich. Die Schicht, die heißer *annealed* wurde, ist zwar durch stärkere Fehlstellen und durch deutlich ebenere Goldflächen in abgegrenzten Bereichen gekennzeichnet. Dies fügt sich widerspruchsfrei in die bekannte Begründung ein und lässt die Schlussfolgerung zu, dass man, wenn man diese Schichten tempern möchte, dies bei ausreichend hoher Temperatur tun muss. Der Erfolg wird insbesondere durch den RMS-Wert der Box in Abbildung 5-05-D dokumentiert.

5-05-A nicht erhitzt	5-05-B bei 450 °C erhitzt	5-05-C nicht erhitzt	5-05-D bei 550 °C erhitzt
RMS = 0,353 nm	RMS _k = 0,419 nm	RMS = 0,348 nm	RMS _k = 0,305 nm
RMS _{Box} = 0,166 nm	RMS _{Box} = 0,162 nm	RMS _{Box} = 0,280 nm	RMS _{Box} = 0,107 nm

Tabelle 6-3: Gegenüberstellung der RMS-Werte der Abbildungen 5-05. Untersucht wurde der Einfluss der Temperatur des Temporns auf die Rauigkeit der Goldoberflächen.

6.1.3 Erhitzen des Glimmers während des Aufdampfens

Einen sehr deutlichen Einfluss hat das Erhitzen des Glimmers während des Aufdampf-
vorgangs, wie im Vergleich zwischen den Abbildungen 5-06-A & B zu erkennen ist.
Dies wird auch von den RMS-Werten, die in Tabelle 6-4 gegenüberstellt werden, eindeutig
dokumentiert. Graphisch wird dies auch in den 3D-Ansichten im vorangegangenen Kapitel
sehr anschaulich dargestellt. Diese Ergebnisse lassen sich durch die höhere kinetische Ener-
gie, die die Goldatome bei der Abscheidung besitzen, erklären. Diese Bewegungsenergie
ermöglicht die Ausbildung einer geordneten

5-06-A Glimmer währenddessen nicht erhitzt	5-06-B Glimmer währenddessen erhitzt
RMS-Wert = 0,311 nm	RMS = 0,160 nm
RMS _{Box} = 0,157 nm	RMS _{Box} = 0,095 nm

Tabelle 6-4: Gegenüberstellung der RMS-Werte der Abbildungen 5-06. Untersucht wurde der Einfluss des Erhitzens des Glimmers während des Aufdampfens.

Kristallstruktur, die energetisch am günstigsten ist. Beim kalten Glimmer reicht die E-
nergie des sich abscheidenden Goldes für die Ausbildung der energetisch günstigsten
Struktur nicht mehr. Durch das Heizen des Substrats entsteht gerade bei den obersten
später untersuchten Atomlagen eine Oberfläche mit signifikant weniger Unebenheiten.

Nochmals sei darauf hingewiesen, dass diese Schichten nicht mit allen anderen Schich-
ten vergleichbar sind, da diese mit einem anderen Gerät erzeugt wurden. Ergebnis dieser
Untersuchung sollte es sein, für die im Hause vorhandene Anlage einen Quarzstrahler
zur Erwärmung des Glimmers während der Beschichtung einzubauen.

6.1.4 Aufdampfen auf andere Träger

Auch wenn das beschriebene Verfahren zur Erzeugung von frei tragenden Goldoberflä-
chen zunächst viel versprechend erscheint, zeigen die Werte, dass, wenn man von dem
Problem der Aufbringung der Schicht auf den Träger absieht, die auf einem Tensid er-
zeugte Oberfläche bei weitem nicht so glatt ist, wie eine vergleichbare Oberfläche, die
auf Glimmer entstanden ist. Um dies nachzuweisen, wurde das Linienprofil der bespro-
chenen Schicht und einer Referenzschicht gezeigt. Noch aussagekräftiger als der RMS-

Wert ist hierbei das Höhenprofil, auf das an dieser Stelle nochmals explizit verwiesen wird.

Durch die besonders ebene Struktur des Glimmers, die in Kapitel 3.1.1 bereits beschrieben wurde, ist es möglich, dass an dieser eine sehr ebene Abscheidung stattfindet.

5-07-A	5-07-F
RMS = 1,668 nm	
RMS _{Box} = 0,302 nm	
RMS _{Linie} = 0,467 nm	RMS _{Linie} = 024,2 nm

Tabelle 6-5: Gegenüberstellung der RMS-Werte der Abbildungen 5-07. Untersucht wurde die Möglichkeit, Gold auf andere Träger als Glimmer aufzudampfen.

6.2 Darstellung der *Self-assembled Monolayers*

Auch in der Darstellung der Monolagen führten die beschriebenen Ergebnisse zu Schlussfolgerungen, die nun erläutert und dokumentiert werden. Die Aussagekraft der Ergebnisse ist allerdings zum Teil gering, da viele Messungen im Rahmen dieser Arbeit nur in nicht signifikanter Häufigkeit durchgeführt wurden.

6.2.1 Verwendete Moleküle

Bei genauer Betrachtung ist es möglich zu erkennen, ob eine Goldschicht mit *Self-assembled Monolayers* funktionalisiert ist oder nicht, dafür ist es notwendig, diese direkt mit der unbehandelten Goldschicht zu vergleichen. Die RMS-Werte bestätigen dies sowohl über die gesamte Fläche als auch über die variable Box. Dass sich die Rauigkeit durch die Monolagen verringert, ist bei der bekannten Rauigkeit der Goldoberfläche und vor dem Hintergrund, dass die *Self-assembled Monolayers* maximal 1-2 nm lang sind, selbstverständlich. Es wurde im Rahmen dieser Arbeit festgestellt, dass es nicht möglich ist, die *Self-assembled Monolayers*, solange nur eine einzige Sorte Moleküle auf der Oberfläche ist, sichtbar zu machen. Man kann zwar davon ausgehen, dass sie sich auf der Oberfläche befinden, aber es ist nicht möglich, diese zu visualisieren. Es ist zudem nicht möglich, anhand der Abbildungen zu erkennen, welche Monolage auf der Oberfläche aufgebracht ist. Dies gilt sowohl für die Monolagen unterschiedlicher Länge, als auch für solche mit unterschiedlicher Endgruppe.

Während der Messungen lässt sich sehr wohl erkennen, ob keine, eine hydrophobe oder eine hydrophile Monolage auf der Goldoberfläche vorhanden ist. In den Abbildungen kommt dies dann jedoch, nachdem die grundlegenden Einstellungen vor der Messung abgeschlossen wurden, nicht mehr zu Geltung. Lass liegt daran, dass das Rasterkraftmikroskop zwar Oberflächen abbildet, es werden jedoch nur Unterschiede innerhalb

einer Oberfläche, sichtbar. Gäbe es die „perfekte“ Oberfläche ohne jegliche Unebenheiten, so besäße die Abbildung dieser Oberfläche keinerlei Strukturen.

Das Bestreben möglichst ebene Goldschichten zu erzeugen, gleicht der Suche nach einer solchen „perfekten“ Oberfläche. Durch die Präparation der Monolagen kommen die Goldoberflächen in der Regel dieser perfekten Oberfläche noch näher, da hierdurch kleine Unebenheiten ausgeglichen werden. Infolgedessen ist es nicht überraschend, dass die Abbildungen mit Monolage weniger Strukturen aufweisen.

Ziel sollte es sein, nicht besonders ebene, sondern aussagekräftige Abbildungen zu erhalten. Diese erhält man, wenn die Monolage auf der Goldoberfläche in einer bestimmten Form strukturiert ist. Im Ausblick werden Möglichkeiten hierzu genannt, so dass vor dem Hintergrund dieser Problematik bei weiteren Messungen Abbildungen mit stärkerer Aussagekraft erhalten werden können.

Abbildung	unbeschichtet	beschichtet	Beschichtung
5-09-A&B	RMS _k = 0,473 nm	RMS _k = 0,276 nm	HS-C ₁₀ H ₂₀ -CH ₃
	RMS _{Box} = 0,154 nm	RMS _{Box} = 0,137 nm	
5-09-C&D	RMS _k = 0,452 nm	RMS _k = 0,273 nm	HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃
	RMS _{Box} = 0,153 nm	RMS _{Box} = 0,126 nm	
5-09-E&F	RMS _k = 0,403 nm	RMS _k = 0,262 nm	HS-C ₁₈ H ₃₄ -CH ₃
	RMS _{Box} = 0,140 nm	RMS _{Box} = 0,102 nm	
5-09-G&H	RMS _k = 0,333 nm	RMS _k = 0,277 nm	HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH
	RMS _{Box} = 0,153 nm	RMS _{Box} = 0,123 nm	

Tabelle 6-6: Gegenüberstellung der RMS-Werte der Abbildungen 5-09. Untersucht wurde der grundsätzliche Einfluss der *Self-assembled Monolayers* auf die Goldoberflächen. Daher werden hier die RMS-Werte der unbeschichteten (2. Spalte) und der beschichteten Oberflächen (3. Spalte) gegenübergestellt.

6.2.2 Verdünnungen

Eine geringe Konzentration der in Ethanol gelösten Thiole ist für die Präparation offensichtlich ausreichend. Bei allen vier Konzentrationen befinden sich Monolagen auf der Oberfläche. Korreliert man allerdings die RMS-Werte mit der Fähigkeit, Unebenheiten der Goldschicht auszugleichen, so deuten die höheren RMS-Werte der niedrigeren Konzentrationen darauf hin, dass die *Self-assembled Monolayers* bei geringerer Konzentration nicht mehr so dicht auf der Oberfläche vorhanden sind. Diese These könnte man bestätigen, wenn man mehrere identisch hergestellte Goldoberflächen unterschiedlich stark konzentrierten Lösungen aussetzt. Der Vergleich ist mit einem großen Fehler behaftet, da die Goldoberflächen aus unterschiedlichen Chargen kommen.

Abbildung	HS-C ₁₈ H ₃₄ -CH ₃	HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH	Konzentration
5-11-A&B	RMS _k = 0,264 nm	RMS _k = 0,277 nm	5 mmol
	RMS _{Box} = 0,106 nm	RMS _{Box} = 0,120 nm	
5-11-C&D	RMS = 0,345 nm	RMS = 0,328 nm	1 mmol
	RMS _{Box} = 0,125 nm	RMS _{Box} = 0,176 nm	
5-11-E&F	RMS = 0,305 nm	RMS _k = 0,397 nm	0,5 mmol
	RMS _{Box} = 0,177 nm	RMS _{Box} = 0,185 nm	
5-11-G&H	RMS = 0,226 nm	RMS = 0,406 nm	0,1 mmol
	RMS _{Box} = 0,148 nm	RMS _{Box} = 0,189 nm	

Tabelle 6-7: Gegenüberstellung der RMS-Werte der Abbildungen 5-11. Untersucht wurde der Einfluss der Konzentration auf die Ausbildung von Monolagen auf den Goldoberflächen. In der zweiten Spalte stehen die RMS-Werte der Verdünnungsreihe mit HS-C₁₇H₃₄-CH₃, in der 3. Spalte die RMS-Werte der Verdünnungsreihe mit HS-C₁₀H₂₀-COOH.

6.3 Vermessung der Schichten mithilfe des Rasterkraftmikroskops

Der Vergleich der Messmodi und die Messungen mit funktionalisierten Spitzen lassen durch sehr deutliche Ergebnisse Schlüsse für das weitere Vorgehen zu. Mit den Kraft-Abstandsmessungen wurde eine weitere Möglichkeit der Charakterisierung aufgezeigt. Auch diese Ergebnisse sollen bewertet und hinterfragt werden.

6.3.1 Vergleich der Messmodi

6.3.1.1 *Tappingmode* vs. *Contactmode*

Es zeigte sich keine grundsätzliche Korrelation zwischen Messmodus und der Varianz der RMS-Werte. Anhand der Auswertung einzelner Messergebnisse kann man vermuten, dass *Tappingmode* und *Contactmode* umso ähnlichere Ergebnisse erzielen, je geringer die Konzentration der Ethanol-Lösung bei der Präparation der Monolagen war. Entsprechende Werte sind in der Tabelle 6-8 gegenübergestellt und in zwei Diagrammen verglichen. Eine Interpretation muss allerdings mit Vorsicht erfolgen, da die Basis für diese Statistiken streng genommen keine repräsentative Menge ergibt und die Rauigkeit der unterschiedlichen Chargen variierte. Es zeigte sich, dass bei einigen Messungen im *Tappingmode* Artefakte entstanden, die im *Contactmode* nicht gemessen wurden. Dies ist auch im Ergebnisteil graphisch belegt. Die Abbildungen der vorliegenden Arbeit wurden weiterhin in beiden Modi gemessen, jedoch wurden ausschließlich Ergebnisse im *Contactmode* zur Auswertung herangezogen. Dies wird für weitere Messungen empfohlen.

Konzentration		Tappingmode		Contactmode	
		Goldschicht	SAMS	Goldschicht	SAMS
5 mmol	HS-C ₁₀ H ₂₀ -CH ₃	0,586	0,896	0,477	0,64
	HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃	0,403	0,963	0,543	0,349
	HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH	0,46	0,499	0,35	0,291
	HS-C ₁₈ H ₃₄ -CH ₃	0,422	0,541	0,478	0,348
1 mmol	HS-C ₁₀ H ₂₀ -CH ₃	0,427	0,665	0,555	0,355
	HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃	0,373	0,366	0,416	0,28
	HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH	0,425	0,451	0,286	0,328
	HS-C ₁₈ H ₃₄ -CH ₃	0,349	0,75	0,341	0,345
0,5 mmol	HS-C ₁₀ H ₂₀ -CH ₃	0,309	0,248	0,304	0,324
	HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃	0,348	0,295	0,254	0,275
	HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH	0,269	0,591	0,259	0,331
	HS-C ₁₈ H ₃₄ -CH ₃	0,301	0,34	0,259	0,305
0,1 mmol	HS-C ₁₀ H ₂₀ -CH ₃	0,384	0,554	0,347	0,532
	HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃	0,353	0,313	0,337	0,274
	HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH	0,263	0,397	0,427	0,41
	HS-C ₁₈ H ₃₄ -CH ₃	0,298	0,302	0,242	0,305

Tabelle 6-8: Gegenüberstellung der RMS-Werte der Messungen unterschiedlicher Konzentrationen im *Contactmode* und im *Tappingmode* der jeweiligen Goldschicht vor und der Monolage nach der Aufbringung der Thiole.

Vergleich Tapping vs. Contact mit und ohne SAMS (5 mmol)

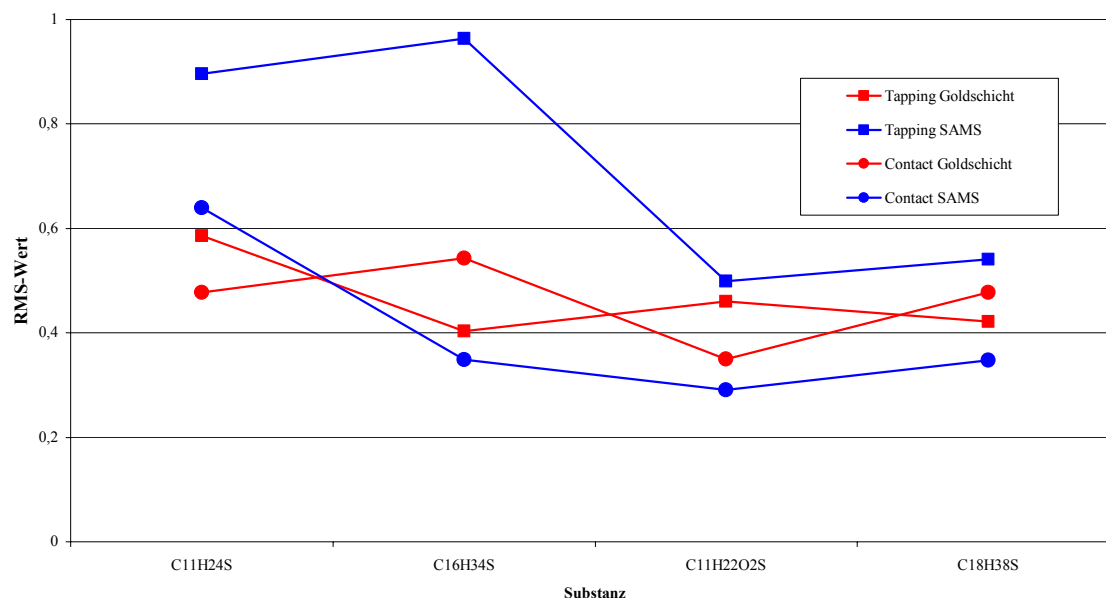


Abbildung 6-2: Aufgetragen wurden die RMS-Werte der unterschiedlichen Messungen gleicher Oberflächen vor und nach dem funktionalisieren. Gemessen wurde in zwei Modi. Jeweils rot sind die RMS-Werte der Goldoberflächen, blau sind die RMS-Werte der funktionalisierten Oberflächen. Die Konzentration der Lösungen, in die die Goldoberflächen gegeben wurden, betrug 5 mmol. Die RMS-Werte der *Self-assembled Monolayers*, die im *Tappingmode* gemessen wurden (quadratische Messpunkte), liegen zum Teil deutlich über den Werten der gleichen Schicht, wenn sie im *Contactmode* (runde Messpunkte) gemessen wurde.

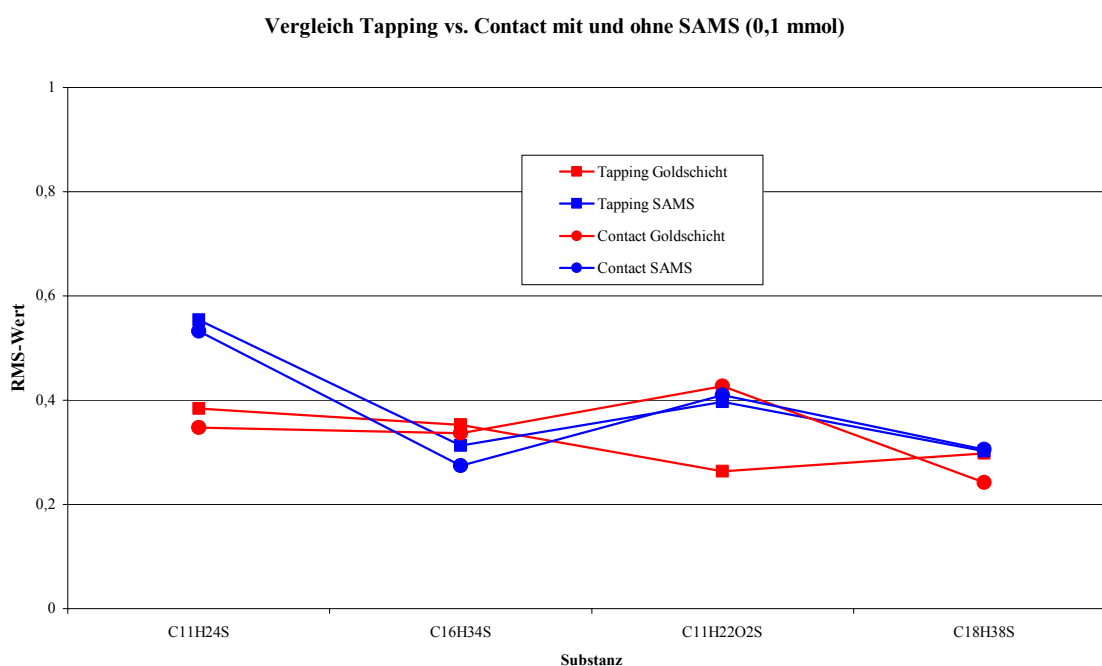


Abbildung 6-3: Aufgetragen wurden die RMS-Werte der unterschiedlichen Messungen gleicher Oberflächen vor und nach dem funktionalisieren. Gemessen wurde in zwei Modi. Jeweils rot sind die RMS-Werte der Goldoberflächen, blau sind die RMS-Werte der funktionalisierten Oberflächen. Die Konzentration der Lösungen, in die die Goldoberflächen gegeben wurden, betrug 0,1 mmol. Die RMS-Werte der im *Tappingmode* gemessenen Abbildungen decken sich mit den im *Contactmode* gemessenen.

6.3.2 Funktionalisierte Spitzen

Die Abbildungen der Oberflächen mit funktionalisierten Spitzen lassen sich nur sehr schwer auswerten. Auffällig ist der hohe RMS-Wert der Abbildung 5-13-F (hydrophile Oberfläche mit hydrophiler Spitze). Hier ließ sich während des Messvorgangs eine starke Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche erkennen, die aufgrund der starken Wechselwirkungen der Carboxylgruppen auch zu erwarten war. Diese führen offensichtlich zu einer unscharfen Abbildung. Dem widerspricht der hohe RMS-Wert, so

Tabelle 6-9: Gegenüberstellung der RMS-Werte der Abbildungen 5-13. Vergleichen wurden die Messergebnisse hydrophober und hydrophiler Spitzen auf ebenfalls hydrophoben hydrophilen Lagen.	Oberfläche: HS-C ₁₀ H ₂₀ -CH ₃		Oberfläche: HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH		Funktionalität der Spitze
	5-13-A		5-13-B		
	RMS _k = 0,279 nm		RMS _k = 0,278 nm		keine
	RMS _{Box} = 0,130 nm		RMS _{Box} = 0,119 nm		
	5-13-C		5-13-D		Hydrophob HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃
	RMS = 0,375 nm		RMS _k = 0,375 nm		
	RMS _{Box} = 0,126 nm		RMS _{Box} = 0,156 nm		
	5-13-E		5-13-F		Hydrophil HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH
	RMS _k = 0,389 nm		RMS _k = 0,420 nm		
	RMS _{Box} = 0,148 nm		RMS _{Box} = 0,186 nm		

dass man davon ausgehen muss, dass die Abbildung zwar unscharf erscheint, die starke Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche an sich jedoch eine deutlichere Charakterisierung ermöglicht. Die geringste Wechselwirkung ist bei den Messungen der Abbildungen 5-13-D & E zu erwarten. Diese unterscheiden sich jedoch weder visuell noch in den RMS-Werten maßgeblich voneinander. Grundsätzlich zeigte sich jedoch, dass das Messen mit funktionalisierten Spitzen möglich ist und in einzelnen Fällen sogar zu deutlichen Unterschieden im Vergleich zu der Abbildung mit SiN-Spitzen führt.

6.3.2.1 Contactmode vs. Frictionmode

Der Vergleich dieser beiden Messmodi war sehr erfolgreich, da im *Frictionmode* Korn Grenzen, die im *Contactmode* die Oberflächenstruktur beherrschten, verschwanden oder nur viel geringer zur Geltung kamen, was auch nahe liegend ist. Da im *Frictionmode* noch viel stärker die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Spitze die Messergebnisse bestimmt und diese Ergebnisse für Schlussfolgerungen interessant sind, soll hier insbesondere auf die RMS-Werte eingegangen werden. Die Reibung zwischen den nicht beschichteten Materialien ist erwartungsgemäß sehr hoch, die Oberfläche aber nicht repräsentativ, sondern im Vergleich zu anderen untersuchten Oberflächen sehr uneben. Auffällig ist, dass die Reibung der hydrophoben Spitze auf der hydrophilen Oberfläche zu einem sehr großen RMS-Wert, die Reibung der hydrophilen Spitze auf der hydrophoben Oberfläche zu einem sehr kleinen RMS-Wert führt. Ob dies auf die unter Laborbedingungen immanenten Verschmutzungen (Wasser usw.) zurückzuführen ist, die sicherlich auf der hydrophilen Oberfläche stärker vorhanden sind als mit der hydrophoben und u. U. die Messergebnisse der hydrophilen Spitze ebenfalls stark beeinflussen, konnte nicht abschließend geklärt werden. Diese Verunreinigungen auf der Spitze könnten jedoch Ursache für eine besonders geringe Wechselwirkung zwischen Spitze und Untergrund sein. In jedem Fall sollten die Messungen im *Frictionmode* in Zukunft noch weiter verfolgt werden, da man hierdurch aufschlussreiche Ergebnisse erwarten kann.

Abbildung	Contactmode	Frictionmode	Bemerkung
5-14-A&B	RMS = 0,397 nm	RMS = 5,987 mV	Spitze: SiN
	RMS _{Box} = 0,275 nm	RMS _{Box} = 7,723 mV	Oberfl.: Au
5-14-C&D	RMS _k = 0,284 nm	RMS = 3,842 mV	Spitze: SiN
	RMS _{Box} = 0,105 nm	RMS _{Box} = 2,265 mV	Oberfl.: HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃
5-14-E&F	RMS _k = 0,355 nm	RMS = 4,448 mV	Spitze: HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃
	RMS _{Box} = 0,144 nm	RMS _{Box} = 3,068 mV	Oberfl.: HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃
5-14-G&H	RMS _k = 0,520 nm	RMS _k = 6,890 mV	Spitze: HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃
	RMS _{Box} = 0,240 nm	RMS _{Box} = 5,515 mV	Oberfl.: HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH
5-14-J&K	RMS _k = 0,251 nm	RMS _k = 1,095 mV	Spitze: HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH
	RMS _{Box} = 0,121 nm	RMS _{Box} = 0,784 mV	Oberfl.: HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃
5-14-L&M	RMS = 0,400 nm	RMS = 4,984 mV	Spitze: HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH
	RMS _{Box} = 0,143 nm	RMS _{Box} = 2,035 mV	Oberfl.: HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH

Tabelle 6-10: Gegenüberstellung der RMS-Werte der Abbildungen 5-14. Gezeigt werden die Messergebnisse hydrophober und hydrophiler Spitzen auf ebenfalls hydrophoben und hydrophilen Monolagen im *Contactmode* im Vergleich zum *Frictionmode*. Die RMS_{Box}-Werte wurden in den jeweils korrespondierenden Abbildungen zunächst im *Contactmode* ermittelt und anschließend an der gleichen Stelle auch im *Frictionmode* errechnet.

6.3.2.2 Unter Flüssigkeit

Die Messungen unter Ethanol mithilfe der Flüssigkeitszelle stellten zwar hohe präparative Anforderungen an den Messaufbau, die Ergebnisse führten jedoch zu wenig neuen Erkenntnissen. Erwartungsgemäß ließen sich die Oberflächen unter Ethanol geringfügig schärfer abbilden, da durch die veränderte Viskosität der Umgebung die Nachregulierung des Federbalkens schneller erfolgen konnte, ohne dass dieser in eine Eigenschwingung versetzt wurde. Dies wird auch an den durchweg höheren RMS-Werten deutlich. Die bekannter Weise geringe Wechselwirkung zwischen hydrophober Oberfläche und hydrophiler Spitze an der Luft konnte unter Ethanol gesteigert werden. Dies könnte daran liegen, dass die hydrophile Monolage der Spitze entweder nicht mehr „verschmutzt“ ist, oder die hydrophilen Enden von Ethanolmolekülen umlagert sind und diese wiederum mit ihren hydrophoben Enden mit der Monolage auf dem Substrat ebenfalls wechselwirken. Um diese Fragen abschließend zu klären, müssten Versuchsreihen in unterschiedlich polaren Flüssigkeiten durchgeführt werden. Hierbei ist natürlich zu beachten, dass die Monolagen durch diese Flüssigkeiten nicht beschädigt werden.

an Luft		unter Ethanol		Funktionalität der Spitze
5-15-A	RMS = 0,246 nm	5-15-B	RMS = 0,357 nm	keine
	RMS _{Box} = 0,116 nm		RMS _{Box} = 0,099 nm	
5-15-C	RMS = 0,300 nm	5-15-D	RMS = 0,343 nm	Hydrophob HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃
	RMS _{Box} = 0,126 nm		RMS _{Box} = 0,163 nm	
5-15-E	RMS = 0,241 nm	5-15-F	RMS = 0,315 nm	Hydrophil HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH
	RMS _{Box} = 0,115 nm		RMS _{Box} = 0,133 nm	

Tabelle 6-11: Gegenüberstellung der RMS-Werte der Abbildungen 5-15. Gezeigt werden die Messergebnisse hydrophober und hydrophiler Spitzen auf hydrophoben Monolagen im *Contactmode* im Vergleich zwischen Messungen an der Luft und unter Ethanol.

6.3.3 Ergebnisse der Kraftmessungen im *Force-Volume-Mode*

6.3.3.1 Kraft-Abstandskurven

Die Messung der Kraft-Abstandskurven eröffnet ein neues Gebiet der Charakterisierung von *Self-assembled Monolayers*, da durch diese Methode die Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche in einer gut vorstellbaren physikalischen Größe widerspiegelt wird. Die hier ermittelten Zahlenwerte entsprechen zumindest in ihrer Relation zueinander den Erwartungen: Die Wechselwirkung ist zwischen unbehandelter Oberfläche und unbehandelter Spitze relativ gering. In der gleichen Größenordnung, jedoch noch etwas geringer ist die Adhäsion der unbehandelten Spitze an einer hydrophoben Oberfläche. Dies könnte an der geringeren Anzahl an Atomen in den wechselwirkenden Oberflächen liegen.

Tabelle 6-12: Gegenüberstellung der Adhäsionskräfte zwischen Spitze und Oberfläche. Die Kraft ist in der 2. Spalte in nN angegeben und wurde anhand der abgebildeten Grafiken 5-16 ermittelt. Die verwendeten Graphen wurden anhand exportierter Daten erneut berechnet und sind im Anhang abgebildet.

	Kraft [nN]	Spitze	Oberfläche
5-16-A	763,2	SiN	Au
5-16-B	680,5	SiN	HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃
5-16-C	2554,0	HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃	HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃
5-16-D	1246,0	HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃	HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH
5-16-E	1962,0	HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH	HS-C ₁₅ H ₃₀ -CH ₃
5-16-F	2312,3	HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH	HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH

Es scheint zunächst überraschend, dass die Wechselwirkung zwischen zwei hydrophoben Monolagen höher ist, als die zwischen zwei hydrophilen Monolagen. Beide sind jedoch erwartungsgemäß relativ groß.

Erst im Nachgang zu den erfolgten Versuchen wurden die Ergebnisse mit Literaturwerten, die im Vakuum erzielt wurden, verglichen [59]. Diese Werte sind um drei Größenordnungen geringer (1-3 nN statt 1-2 μ N). In der Literatur wird auch der Grund dieser Abweichung genannt. Unter Laborbedingungen befindet sich auf allen hydrophilen Monolagen ein Wasserfilm. Dieser Wasserfilm bildet sich sowohl auf der Monolage der Oberfläche als auch auf der Monolage der Spitze aus, auf den hydrophoben Monolagen ist der Wasserfilm nicht oder nicht so stark vorhanden. Die Wechselwirkungen, die man zwischen Spitze und Oberfläche misst, sind kapillare Wechselwirkungen, die um Größenordnungen über den Wechselwirkungen zwischen den Molekülen liegen. Daher geben die durchgeführten Messungen keinen Aufschluss, wie groß die Wechselwirkung zwischen den Molekülen ist, wohl aber über die Beschaffenheit der Oberflächen, da hydrophobe und hydrophile Oberflächen einen unterschiedlich starken Wasserfilm tragen und so auch unterschiedliche kapillare Wechselwirkungen zeigen. So lässt es sich erklären, dass die hydrophile Oberfläche geringer mit der hydrophoben Spitze wechselwirkt, als die hydrophobe Oberfläche mit der hydrophilen Spitze.

Grundsätzlich lassen diese Messungen also keine exakten Schlussfolgerungen zu, beweisen jedoch, dass sowohl Spitze als auch Oberflächen funktionalisiert vorliegen. Somit kann durch diese Messungen zwar erstmalig die Existenz der Schichten nachgewiesen werden, die Messung der Wechselwirkung zwischen den Monolagen lässt sich aber nur durch Messungen im Vakuum oder unter Flüssigkeiten durchführen.

6.3.3.2 Homogenität der Probe

Durch die Möglichkeit, nicht nur Kraft-Abstandsmessungen an einem Punkt, sondern über eine definierte Fläche an einer endlichen Zahl von Punkten

	Kraft [nN]	Position	Bemerkung
5-17-A₁	2312,3	zentriert, Mitte	Spitze: HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH
5-17-A₂	2485,1	unten, Mitte	Oberfläche: HS-C ₁₀ H ₂₀ -COOH

Tabelle 6-13: Gegenüberstellung der Adhäsionskräfte zwischen Spitze und Oberfläche einer *Force-Volume*-Messung einer hydrophilen Spitze in Wechselwirkung mit einer ebenfalls hydrophilen Oberflächen an zwei unterschiedlichen Stellen.

durchführen und die Ergebnisse graphisch aufarbeiten zu können, ist das Ergebnis in der Tat dreidimensional, wobei die dritte Dimension die Adhäsionskraft ist. Für die durchgeführten Messungen waren die daraus resultierenden Ergebnisse gemäß der Erwartungen, da die Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze über eine Fläche von 2 μm nahezu konstant waren.

Grundsätzlich ist die Abbildung der Kraft über eine Fläche bei heterogenen Proben ein vielversprechendes Werkzeug. Für die untersuchten Proben konnte durch die *Force-Volume*-Messung die Homogenität über die untersuchte Fläche bestätigt werden.

Dieses Ergebnis ist allerdings vor dem Hintergrund, dass nicht molekulare, sondern kapillare Wechselwirkungen vermessen wurden, belanglos.

Durch die Methode des Force-Volume konnte errechnet werden, dass die Kräfte auch unter konstanten Bedingungen im Bereich von ca. 5 % differieren. Auch hier ist eine Messung der Adhäsion in einer Flüssigkeit oder im Vakuum zu empfehlen.

6.3.4 Messergebnisse bei der Wahl kleinerer Ausschnitte

6.3.4.1 Vermessen kleinerer Ausschnitte

Die verwendeten Spitzen haben laut Herstellerangaben einen Spitzendurchmesser von 30-50 nm. Bedenkt man, dass sich bei der pyramidenartigen Spitze, zumindest wenn eine funktionalisierte Spitze vorliegt, dieser Radius durch die in unterschiedliche Richtungen stehenden Monolagen noch weiter vergrößert, ist es offensichtlich, weswegen das Vermessen kleinerer Ausschnitte auf der Goldoberfläche erfolglos war. Bei 512 Messpunkten auf einer Strecke von 200 nm besitzen zwei Messpunkte einen Abstand von 0,4 nm. Dies entspricht einem Bruchteil der Alkylkettenlänge und einem Hundertstel des Spitzendurchmessers. Eine solche Messung ist nur dann sinnvoll, wenn man speziell dafür angefertigte Spitzen nutzt und es deutliche Höhenunterschiede innerhalb dieses Bereiches gibt. Es wird zudem deutlich, dass die Ermittlung von RMS-Werten, (sowohl über die gesamte Abbildung als auch über Teilbereiche) an ihre Grenzen stoßen.

2000 nm		200 nm		20 nm	
5-18-A	RMS = 0,246 nm	5-18-B	RMS = 0,139 nm	5-18-C	RMS = 0,116 nm
	RMS _{Box} = 0,116 nm		RMS _{Box} = 0,101 nm		
5-18-D	RMS = 0,300 nm	5-18-E	RMS = 0,144 nm	5-18-F	RMS = 0,133 nm
	RMS _{Box} = 0,126 nm		RMS _{Box} = 0,119 nm		
5-18-G	RMS = 0,241 nm	5-18-H	RMS = 0,144 nm	5-18-J	RMS = 0,132 nm
	RMS _{Box} = 0,115 nm		RMS _{Box} = 0,119 nm		

Tabelle 6-14: Gegenüberstellung der RMS-Werte verschiedengroßer Abbildungen. Von links nach rechts nimmt die Kantenlänge der Abbildungen von 2 μm (1. Spalte) über 200 nm (2. Spalte) auf 20 nm (3. Spalte) ab.

Es konnte somit für zukünftige Messungen, an die man die Anforderung stellt, dass diese bei einer höheren Auflösung die Möglichkeit einer eindeutigen Dateninterpretation liefern, gezeigt werden, dass eine Bildgröße von 500 nm*500 nm als optimal anzusehen ist. Extrem wichtig ist es, sich bereits im Vorfeld auf eine konstante Fläche festzulegen, um so die Ergebnisse vergleichbar zu machen. Aus genau diesem Grund wurden alle Messungen auf einer Fläche von 4 μm^2 durchgeführt, auch wenn sich diese Größe nicht als die ideale Größe herausgestellt hat.

7 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden eine Vielzahl von Methoden und Ansätze rund um die Präparation und Charakterisierung der *Self-assembled Monolayers* auf Goldoberflächen vorgestellt. Einige dieser Wege sind offensichtlich vielversprechend, andere müssen noch genauer untersucht werden, um sie abschließend qualifizieren zu können. Dieses Kapitel will einen Überblick über das weitere mögliche methodische und inhaltliche Vorgehen geben, auch wenn es offensichtlich ist, dass die Möglichkeiten, Untersuchungen der *Self-assembled Monolayers* mit dem Rasterkraftmikroskop so vielfältig sind, dass die hier genannten Themen nur Beispiele sein können.

7.1 Methodische Verbesserungen

Während das nachträgliche Tempern des bedampften Glimmers keine ebeneren Goldschichten hervorbrachte, konnten durch das Erhitzen des Glimmers während des Bedampfens ausgesprochen gute Ergebnisse erzielt werden. Das Ausheizen der Aufdampfanlage führte ebenfalls, wenn auch nicht in so starkem Maße, zu ebeneren Schichten.

Für die vorhandene Anlage sollte eine Substratheizung nachgerüstet werden, um den Glimmer während des Bedampfens erhitzen zu können. Dies kann durch den Einbau eines Quarzstrahlers oder einer Widerstandsheizung erfolgen. Weiterhin sollte die Aufdampfanlage in unbenutztem Zustand stets evakuiert sein, um die Kontamination des Rezipienten und der Einbauten gering zu halten. Auf eine gründliche regelmäßige Reinigung des Rezipienten und aller Einbauten ist zu achten.

Man kann davon ausgehen, dass die Konzentration der Thiole in der Lösung, in die man die Goldschichten gibt, im Bereich zwischen 5 und 0,1 mmol keine gravierenden Auswirkungen auf die Oberflächenbeschaffenheit hat. Um dies aber mit voller Sicherheit sagen zu können, sollte man in einer Charge zwölf Goldoberflächen erzeugen und diese dann vier unterschiedlich hoch konzentrierten Lösungen eines Thiols aussetzen. Hierbei ist es von entscheidender Bedeutung, dass pro *Self-assembled Monolayer* und Konzentration mindestens drei Oberflächen mindestens an jeweils drei Stellen gemessen werden. Besonderes Augenmerk sollte hierbei auf die hydrophil funktionalisierte Monolage gelegt werden, da es der Literatur zu entnehmen ist, dass die Moleküle auf der Oberfläche zum Teil dimerisiert vorliegen, und dieses Verhalten von der Konzentration der Lösung abhängig ist [64, 65, 66].

Die Messungen im *Force-Volume-Mode* haben sich als nicht sehr aussagekräftig erwiesen. Es sollten weitere Messungen mit funktionalisierten Spitzen und Oberflächen erfolgen, diese müssen jedoch unbedingt im Vakuum, was unter den gegebenen Umständen sehr schwer umsetzbar ist, unter Zustrom von sehr trockenem Schutzgas, was eine relativ ungenaue Messung zur Folge hat, oder am besten unter Flüssigkeit erfolgen.

7.2 Inhaltliche Weiterentwicklung

Grundsätzlich sind verschiedene Richtungen des weiteren Vorgehens vorstellbar.

Zum einen wäre es möglich, das Abscheideverhalten der *Self-assembled Monolayers* auf Gold zu untersuchen. Hierbei spielen Fragen der Konzentration des Lösemittels bei der Aufbringung der Schichten, der Relevanz der Dauer des Organisationsprozesses und die Beschaffenheit, also auch die Reinheit, des Goldsubstrates eine Rolle. In der Literatur [2, 3] wird angegeben, dass sich die Moleküle schon nach wenigen Minuten an die Oberfläche binden und die restliche Zeit, zwischen 15 und 24 Stunden, zur Selbstorganisation der Monolage benötigt wird. Da mit dem Ausbilden der Monolage ein Energieminimum erreicht wird, hat ein längerer Verbleib des Substrates in der Lösung keinen Einfluss auf die Organisation. Es wäre nun denkbar, die Schichten nach wenigen Minuten und wenigen Stunden zu vermessen, es wäre möglich zu untersuchen, ob sich eine Temperaturänderung während der Organisationsphase auf die Dauer bis zum Erreichen des Energieminimums auswirkt, was zu erwarten wäre. Veröffentlicht wurden z.B. bereits Messungen, die den Einfluss des Temperns einer hydrophilen Monolage auf Silber nach der abgeschlossenen Selbstorganisation belegen [67].

Hierzu muss allerdings in die Überlegungen einbezogen werden, dass die Charakterisierung durch Rasterkraftmikroskopie alleine nicht zufrieden stellend ist. Da die vorliegenden Messungen z.B. über die Beschaffenheit der Monolage wenig auszusagen vermögen, kann erwogen werden, diese Charakterisierung mit anderen – nicht abbildenden – Methoden durchzuführen. Hier würde sich im Arbeitskreis eine Charakterisierung durch TXRF (Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse) anbieten. Bei dieser Methode der Oberflächenanalytik werden Atome durch Röntgenstrahlung angeregt und emittieren bei der Rückkehr in den nicht angeregten Zustand ein bzw. mehrere Photonen, deren Energie für das Element charakteristisch ist. Eine qualitative und quantitative Analyse ist hierbei für Atome mit einer Ordnungszahl größer 14 gut möglich.

Das messbare Signal des Schwefels wird von dem des Goldes, das mengenmäßig in jedem Fall überwiegt, sehr stark überlagert. Daher erzielt eine Analyse nur Ergebnisse, wenn das Thiol eine Kopfgruppe besitzt, die detektierbar ist und deren Signal nicht vom Gold überlagert wird. Eine Möglichkeit wäre, z.B. chlorierte Thiole einzusetzen und so über die quantitative Bestimmung des Chlors in der Monolage Informationen über die Beschaffenheit dieser zu sammeln. Es wäre auch denkbar, carboxifunktionalisierte Alkanthiole zu vermessen, nachdem man sie mit einem Element aus der Gruppe der Erdalkali kontaminiert hat. Zuvor muss festgestellt werden, ob und ggf. bei welchem pH-Wert dieses Erdalkali quantitativ durch die Säuregruppe komplexiert wird.

Grundsätzlich wäre es vorstellbar, dass man weiterhin versucht, Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit der *Self-assembled Monolayers* zu erhalten. Hierbei muss man allerdings bedenken, dass Abbildungen, die mit dem Rasterkraftmikroskop erstellt werden, Aussagen über die Topologie oder die Beschaffenheit einer Oberfläche machen können, diese jedoch nur erkennbar wird, wenn es in der Topologie oder in der Beschaffenheit Unterschiede gibt. Bei der bisher erfolgten Präparation wurde dies noch nicht versucht. Ein erster Schritt wäre die Aufbringung unterschiedlicher *Self-assembled Monolayers* auf **eine** Oberfläche. Nur dann kann man diese dort durch ihre unterschiedlichen Eigenschaften detektieren. Hierzu würde es sich im einfachsten Fall anbieten, eine Lösung mit zwei verschiedenen Thiolen anzusetzen und diese auf der Goldoberfläche assemblieren zu lassen. Da das Wachstum in diesem Fall nicht kontrollierbar ist, ist diese Methode nicht sonderlich Erfolg versprechend. In einem nächsten, etwas aufwendigeren Schritt könnte man den Bewuchs von unterschiedlichen Thiolen durch einen molaren Gradienten in der Lösung steuern. Dies wurde erstmals 1995 in der Literatur beschrieben [68]. Durch Kreuzdiffusion zweier Thiolen mit unterschiedlichen Kopfgruppen durch ein Ethanol getränktes Gel, das die Oberfläche bedeckt, lässt sich ein kontinuierlicher Gradient über ca. 20 mm Länge herstellen. Durch das Gel wird die Diffusion so langsam, dass ein makroskopi-

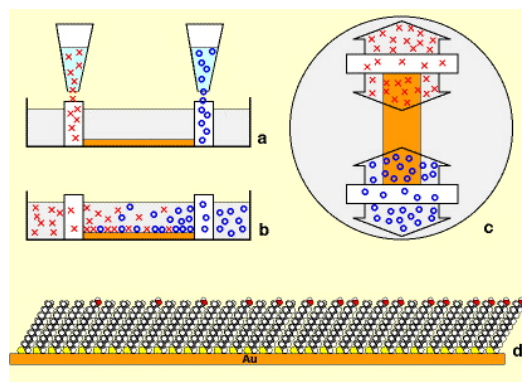


Abbildung 7-1: Schematische Illustration der Präparation eines Alkanthiol-Gradienten. (a) Die zwei unterschiedlichen Thiole, durch X und O symbolisiert, werden in Glasfilter injiziert. (b) Sie diffundieren langsam genug durch das Polysaccharidgel und lagern sich an der Goldoberfläche an. (c) Aufsicht auf den Versuchsaufbau: Das Substrat ist zwischen den Filtern platziert. (d) Schematische Illustration der vollständig organisierten Monolage [68].

scher Gradient erkennbar wird. Der grundsätzliche Aufbau wird aus der Abbildung 7-1 ersichtlich, die der Originalliteratur entnommen ist.

Noch deutlicher von einander abgegrenzt lassen sich unterschiedliche *Self-assembled Monolayers* auf einem Substrat durch das *Micro-Printing*-Verfahren etablieren. Dort wird eine bestehende Monolage mit einem μm großen Stempel an definierten Stellen wieder von der Goldoberfläche entfernt, so dass entweder diese Fehlstellen detektiert werden können oder eine andere Sorte Thiole an diesen Stellen aufgezogen werden kann. Hierbei würde man sich die unterschiedlichen Eigenschaften der Thiole bei der Detektion zunutze machen. Ohne großen Aufwand wäre es auch möglich, noch eine weitere hydrophile Kopfgruppe zu etablieren, in dem man auch Aminoalkanthiole auf Oberflächen aufbringt.

Sinnvoll wäre es vor allem dann, Thiole mit unterschiedlichen Endgruppen einzusetzen, wenn man die Proben weiterhin mit funktionalisierten Spitzen vermisst. Ein deutlicheres Ergebnis sollte man allerdings erhalten, wenn man diese Oberfläche dann im *Frictionmode* vermisst. Die in der Arbeit ausgewerteten Abbildungen belegen deutlich, dass Messungen im *Frictionmode*, vor allem mit funktionalisierten Spitzen zu offensichtlich eindeutigeren Ergebnissen kommen als dies die vergleichbaren Abbildungen im *Contactmode* zulassen. Auch hier sei auf aktuelle Literatur verwiesen [69].

Um eine Verfälschung der Ergebnisse durch kapillare Wechselwirkungen zu vermeiden, sollte man im *Frictionmode* unter Flüssigkeit vermessen. Dies stellt eine gute Alternative zu den Messungen im Vakuum da, die sich nur schwer umsetzen lassen.

Interessant wäre eine *Force-Volume*-Aufnahme einer durch *Micro-Printing* strukturierten Fläche mit maximal 500 nm Kantenlänge in Flüssigkeit. Diese sollte einen Bereich einschließen, der „gestempelt“ wurde und erneut von einer anderen Sorte *Self-assembled Monolayers* überzogen ist. Dann sollten dort unterschiedliche Kraftabstandskurven innerhalb der Oberfläche gemessen werden können. Anwendungsbeispiele hierzu werden in der Literatur gegeben [70, 71].

Es wird in dieser kleinen Zusammenstellung erneut offensichtlich, dass die Möglichkeiten, die sich mit der Untersuchung von *Self-assembled Monolayers* eröffnen, sehr vielfältig sind.

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, hinreichend ebene Goldoberflächen als Substrate für *Self-assembled Monolayers* durch Aufdampfen auf Glimmer herzustellen und herauszuarbeiten, unter welchen Bedingungen sich die Struktur dieser Goldschichten für die Aufbringung der Monolagen verbessern lässt. Hervorzuheben ist hierbei, dass das Erhitzen des Glimmers während des Aufdampfvorgangs die Rauigkeit der Goldoberfläche reduziert.

Vier unverzweigte Alkanthiole ($\text{HS-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-CH}_3$, $\text{HS-C}_{15}\text{H}_{30}\text{-CH}_3$, $\text{HS-C}_{17}\text{H}_{34}\text{-CH}_3$ und $\text{HS-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-COOH}$) wurden in vier verschiedenen Konzentrationen in Ethanol gelöst und auf das Substrat aufgebracht. Die Thiole unterschieden sich in Kettenlänge (11, 16 und 18 C-Atome) sowie in der Kopfgruppe (CH_3 und COOH). Die entstandenen Filme wurden ebenso wie die verwendeten Goldoberflächen mit dem Rasterkraftmikroskop im *Tappingmode*, im *Contactmode* und zum Teil im *Frictionmode* sowie unter Ethanol vermessen. Zwei Spitzen des Rasterkraftmikroskops wurden durch das Aufbringen einer Monolage ($\text{HS-C}_{15}\text{H}_{30}\text{-CH}_3$ und $\text{HS-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-COOH}$) funktionalisiert. Alle Monolagen wurden mit diesen Spitzen vermessen.

Die gewonnenen Abbildungen lassen bis zu einem gewissen Punkt Rückschlüsse über die Beschaffenheit der *Self-assembled Monolayers* und ihre Eigenschaften zu, dies gilt vor allem für die Messungen im *Frictionmode* und die Abbildungen, die mit funktionalisierten Spitzen erzielt wurden. Da die Monolagen offensichtlich ohne sichtbare Fehlstellen ausgebildet wurden, fällt es schwer, die Abbildung der Filme von denen der Goldoberflächen eindeutig zu unterscheiden, auch wenn die ausgewerteten Linienprofile zeigen, dass die Rauigkeit der Oberfläche durch die Aufbringung von Monolagen verringert wird. Für zukünftige Messungen sollten die Monolagen vor der Vermessung durch *Micro-Printing* strukturiert werden. Zwischen Monolagen und funktionalisierten Spitzen wurden Kraft-Abstandskurven und *Force-Volume*-Abbildungen unter Laborbedingungen aufgezeichnet. Die ermittelten Werte liegen um Größenordnungen über den Werten aus der Literatur, was sich durch den auf den Monolagen unterschiedlich starken Wasserfilm, und den daraus resultierend, wirkenden Kapilarkräften bei der Messung erklären lässt. Diese Messungen sollten unter Flüssigkeit wiederholt werden, um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen. Es gelang dennoch durch diese Messungen, die Existenz der Monolagen auf Substrat und Spitze eindeutig nachzuweisen.

9 Anhang

9.1 Verwendete Abkürzungen

AFM	<i>Atomic Force Microscope</i> [Rasterkraftmikroskop]
μm	Micrometer = 10^{-6} Meter
C	<i>Contactmode</i>
CFM	<i>Chemical Force Microscopy</i>
EXAFS	<i>Extended X-Ray Absorption Fine Structure</i>
F	Kraft
F	<i>Frictionmode</i>
I	Stromstärke
IR	Infrarot
k	Kraftkonstante
LASER	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i>
LEED	<i>Low Energy Electron Diffraction</i>
m	Meter
min	Minuten
N	Newton
NEXAFS	<i>Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure</i>
nm	Nanometer = 10^{-9} Meter
p. A.	per Analysis
PSPD	positionssensitiver Photodetektor
REM	Rasterelektronenmikroskop
RMS	<i>Root Mean Square</i>
SAMs	<i>Self-assembled Monolayers</i> [Selbstorganisierte Monolagen]
SEXAFS	<i>Surface Extended X-Ray Absorption Fine Structure</i>
SiN	Siliziumnitridspitzen
sog.	sogennant
SPM	<i>Scanning Probe Microscope</i> [Rastersondenmikroskop]
STM	<i>Scanning Tunneling Microscope</i>
T	<i>Tappingmode</i>
TDS	Thermische Desorptionsspektroskopie
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TXRF	Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse
U	Spannung
V	Potenzial
XANES	<i>X-Ray Absorption Near Edge Structure</i>
vgl.	vergleiche

9.2 Kraftmessungen

In Kapitel 5.3.3 wurden die Adhäsionskräfte zwischen funktionalisierten Spitzen und beschichteten Oberflächen aufgeführt. Es soll nun hier ausgeführt werden, wie diese Werte berechnet wurden. Auf die theoretischen Ausführungen in Kapitel 4 sei an dieser Stelle verwiesen. Die Adhäsionskraft zwischen Spitze und Oberfläche berechnet sich aus der Deflektion, ein Wert der mit dem Grad der Verbiegung des Cantilevers korreliert ist. Es folgt aus dem Hook'schen Gesetz

$$|F| = k \cdot [\Delta Z] \quad \text{Gleichung 9-1,}$$

sich also der Betrag der Adhäsionskraft F aus dem Produkt der die Federkonstante des Cantilevers k und ΔZ errechnet. ΔZ ist die Differenz zwischen den z -Werten des Tiefpunkts der Kurve (*Snap-back*-Punkt) (z_{TP}) und dem Schnittpunkt der Kraftabstandskurve mit der z -Achse (z_{SP}). Die z -Werte werden in der Kurve in Volt gemessen. Die Sensitivität des z -Piezo (PS) gibt den Umrechnungsfaktor von Volt in nm an. So ergibt sich die Formel

$$|F| = k \cdot [(z_{SP} - z_{TP}) \cdot PS] \quad \text{Gleichung 9-2}$$

Da durch dem Export der Daten die z -Skalierung nicht mehr vorhanden ist, muss diese anhand der Relation aus ermittelten Messpunkten und der gesamten z -Länge der Kurve errechnet werden. Fügt man diesen Quotienten (Q_z) in die Formel ein, so erhält man

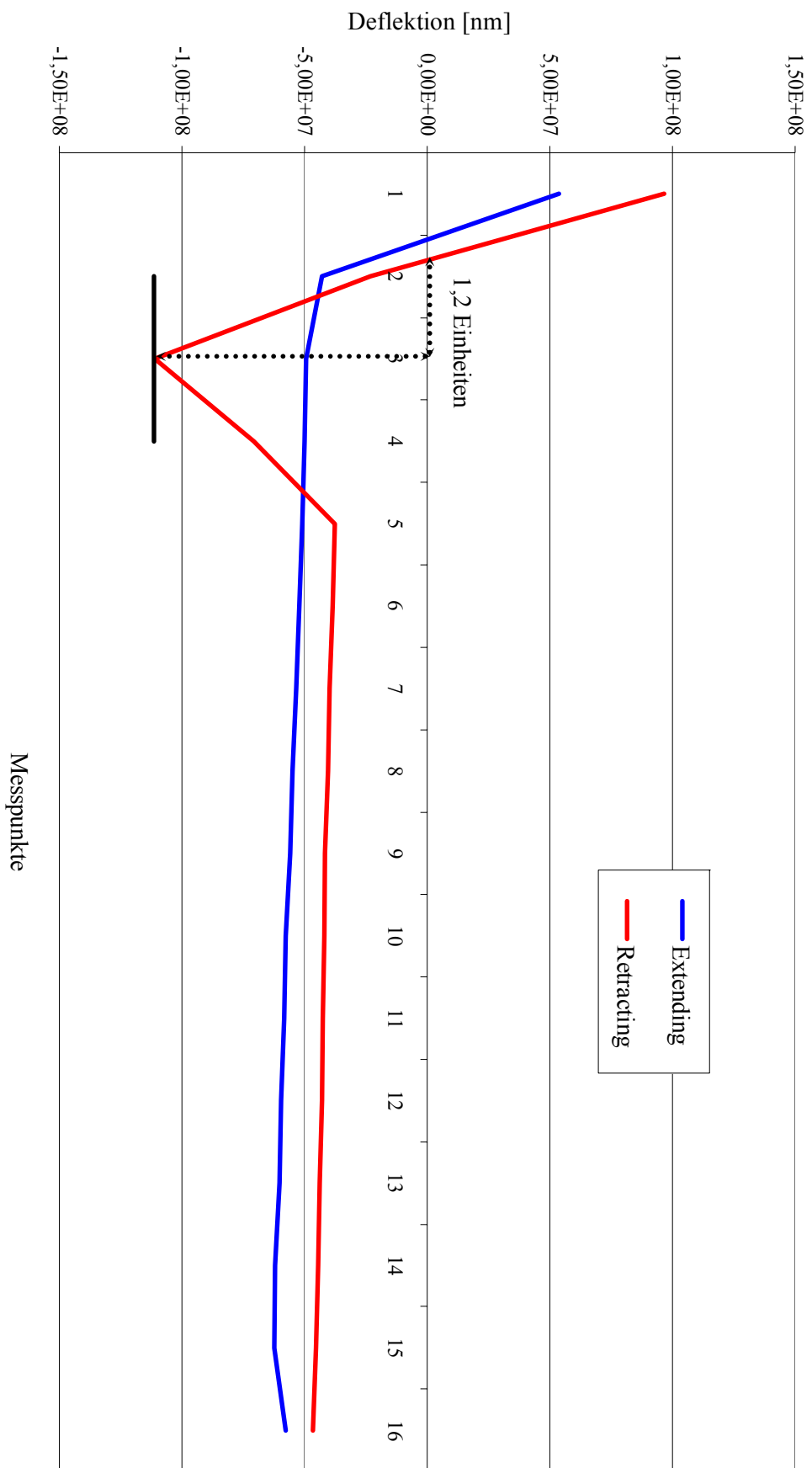
$$|F| = k \cdot [((z_{SP} - z_{TP}) \cdot Q_z) \cdot PS] \quad \text{Gleichung 9-3}$$

In der folgenden Tabelle werden die aus den Grafiken abgelesenen sowie die von der Software ausgegebene Daten zusammen mit dem jeweils errechneten Ergebnis zusammengestellt

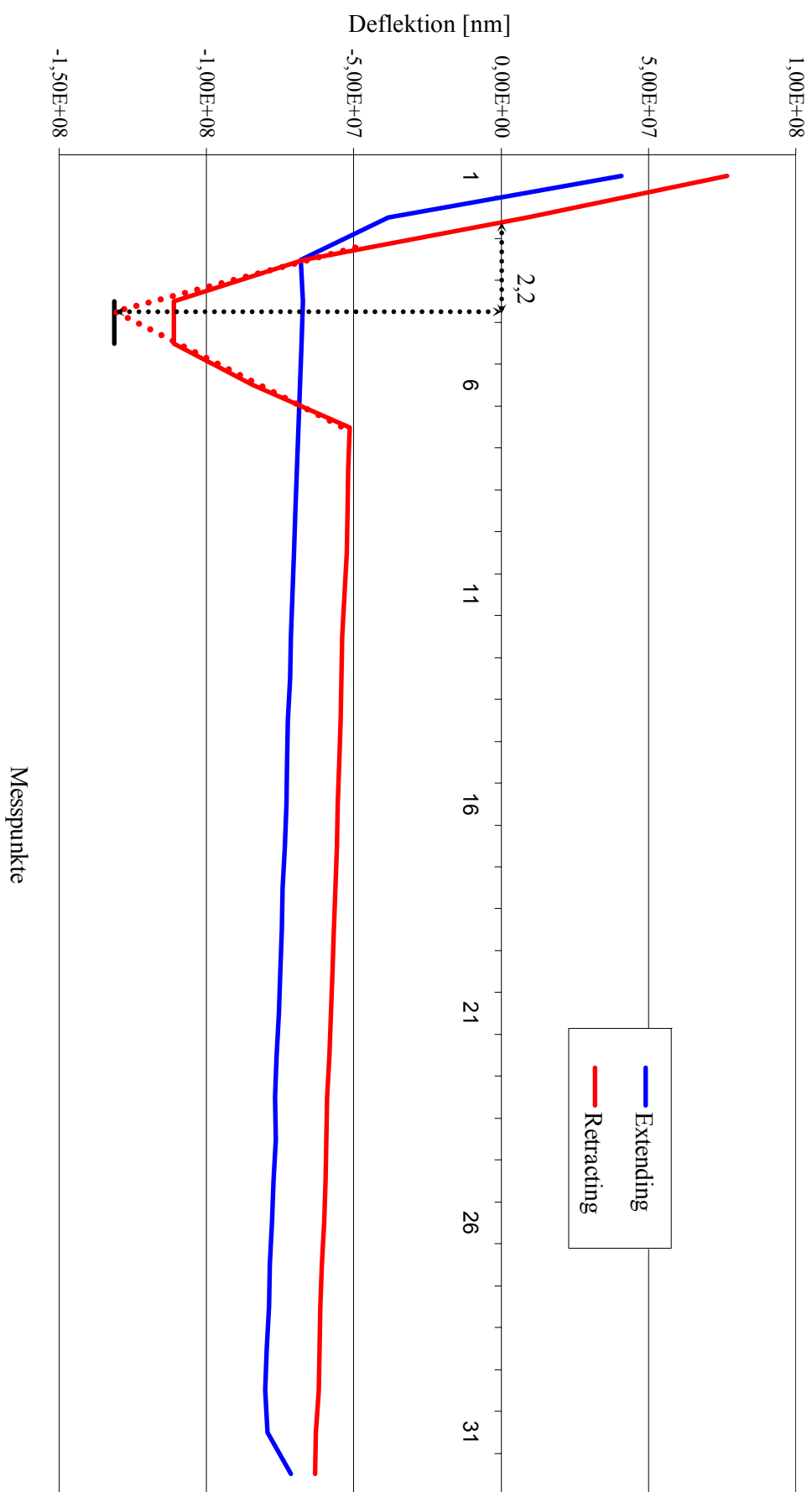
Grafik	k [N/m]	ΔZ [Messpunkte]	Q_z [V/ Messpunkte]	PS [nm/V]	Kraft [nN]
SiN auf Au	0,6	1,20	11,938	88,79	763,2
SiN auf hydrophob	0,6	2,14	5,969	88,79	680,5
hydrophob auf hydrophob	0,6	60,54	0,585	120,17	2554,0
hydrophob auf hydrophil	0,6	26,24	0,585	135,26	1246,0
hydrophil auf hydrophob	0,6	45,72	0,585	122,24	1962,0
hydrophil auf hydrophil (1)	0,6	104,82	0,313	117,65	2312,3
hydrophil auf hydrophil (2)	0,6	112,66	0,313	117,65	2485,1

Tabelle 9-1: Zusammenstellung der ermittelten und errechneten Daten. In der letzten Spalte sind die berechneten Adhäsionskräfte angegeben.

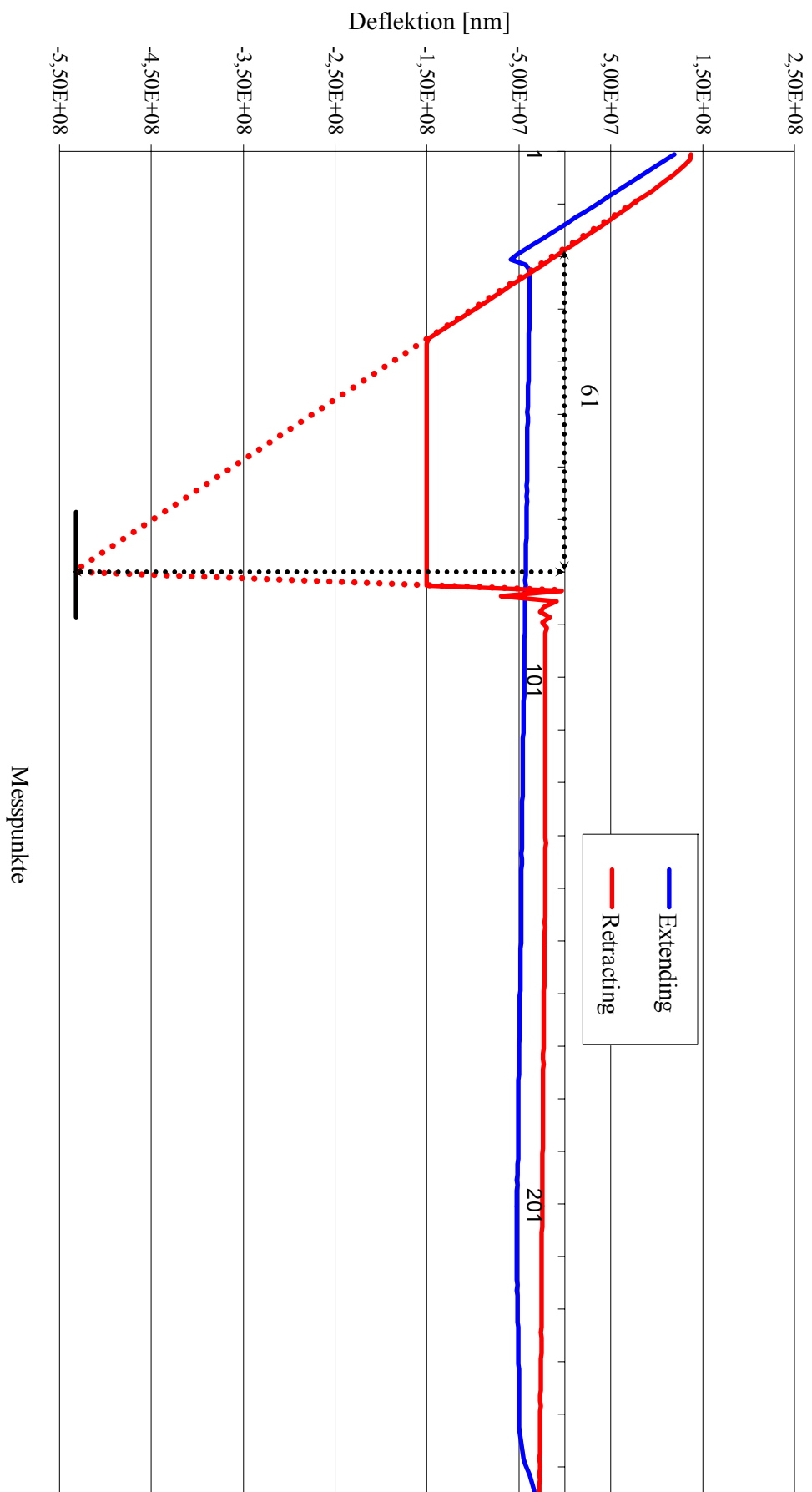
Kraftabstandskurve (SiN Spitze auf Goldoberfläche)



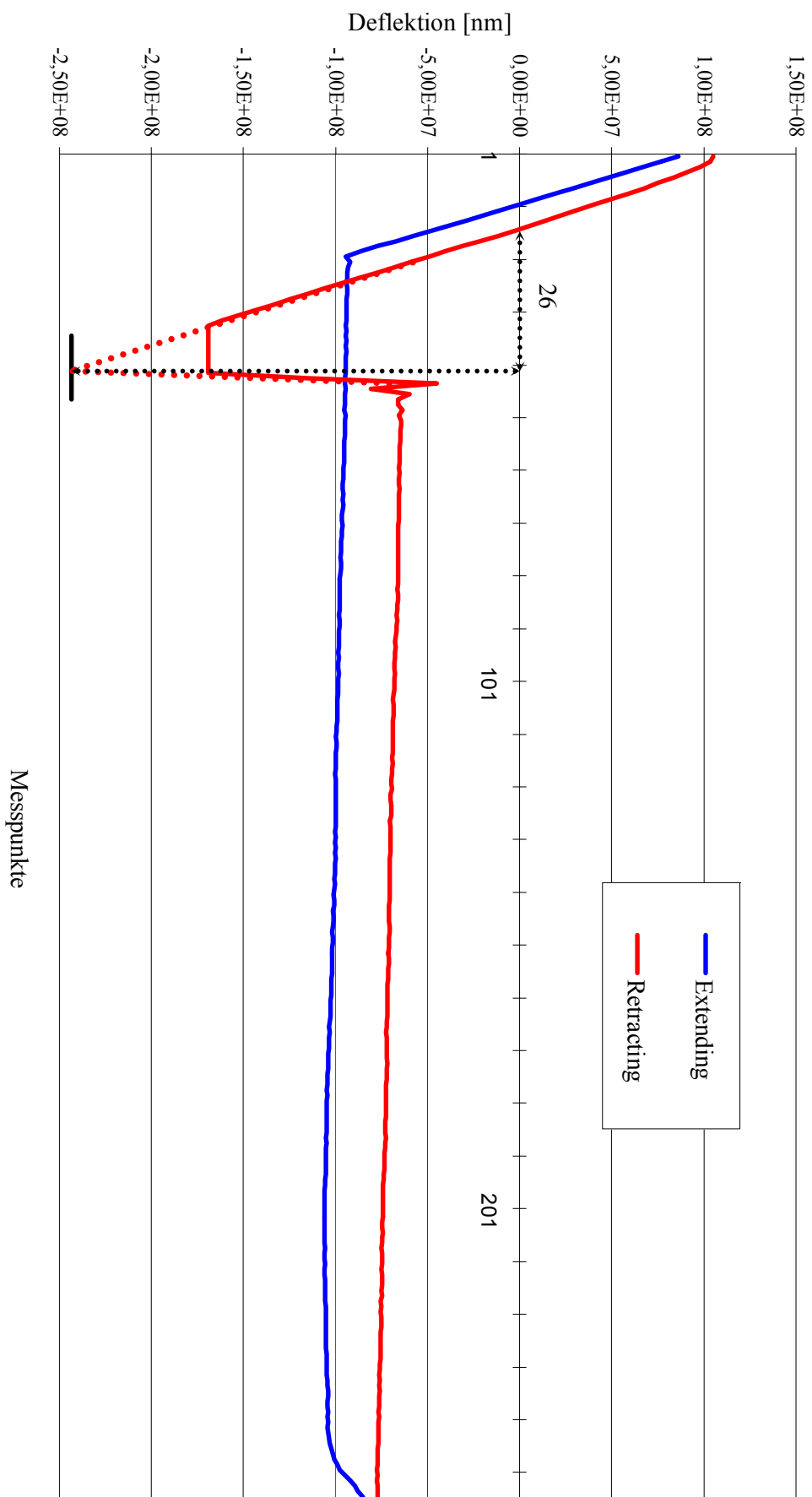
Kraftabstandskurve (SiN Spitze auf hydrophober Monolage)



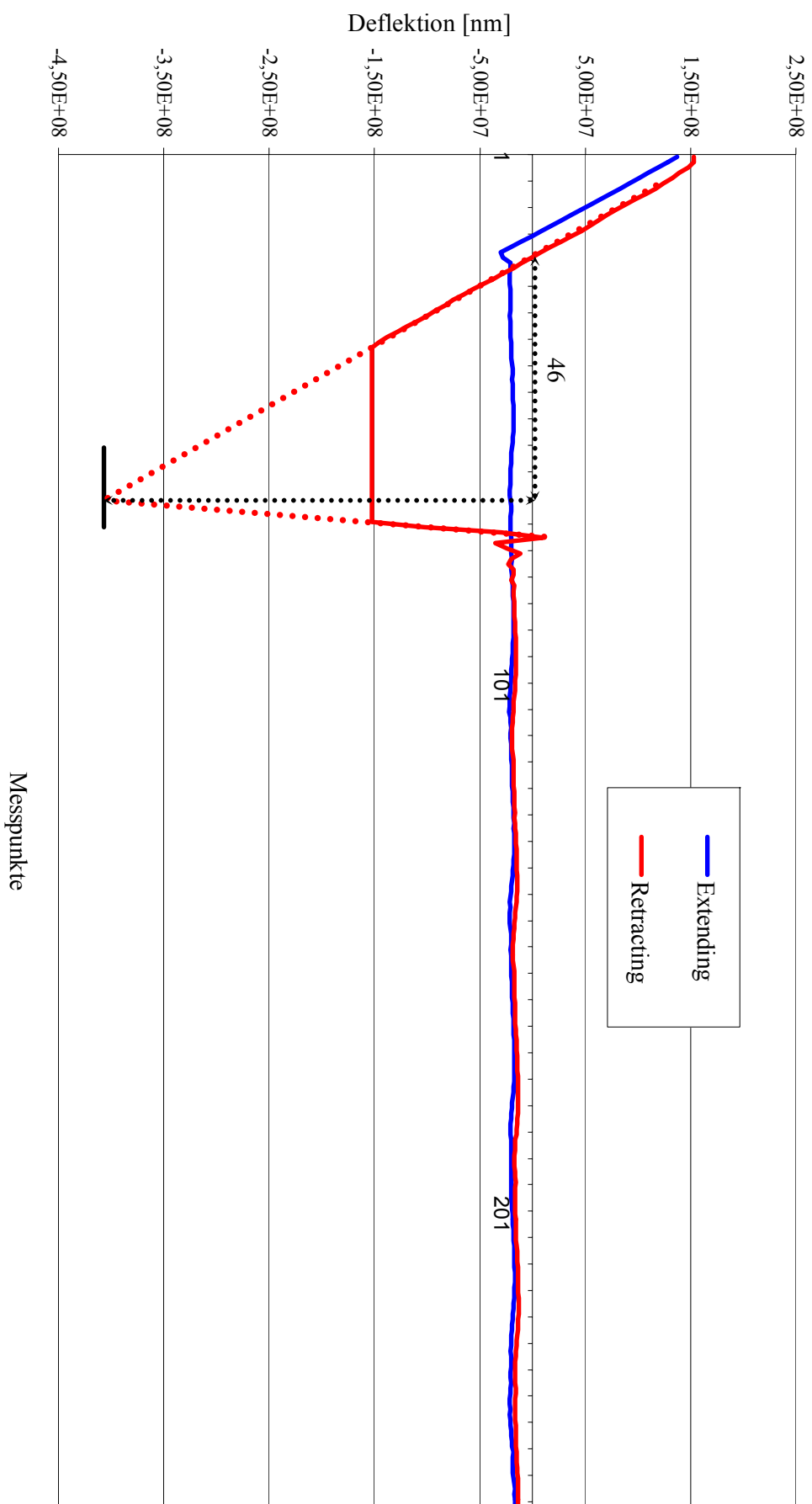
Kraftabstandskurve (Hydrophobe Spitze auf hydrophober Monolage)



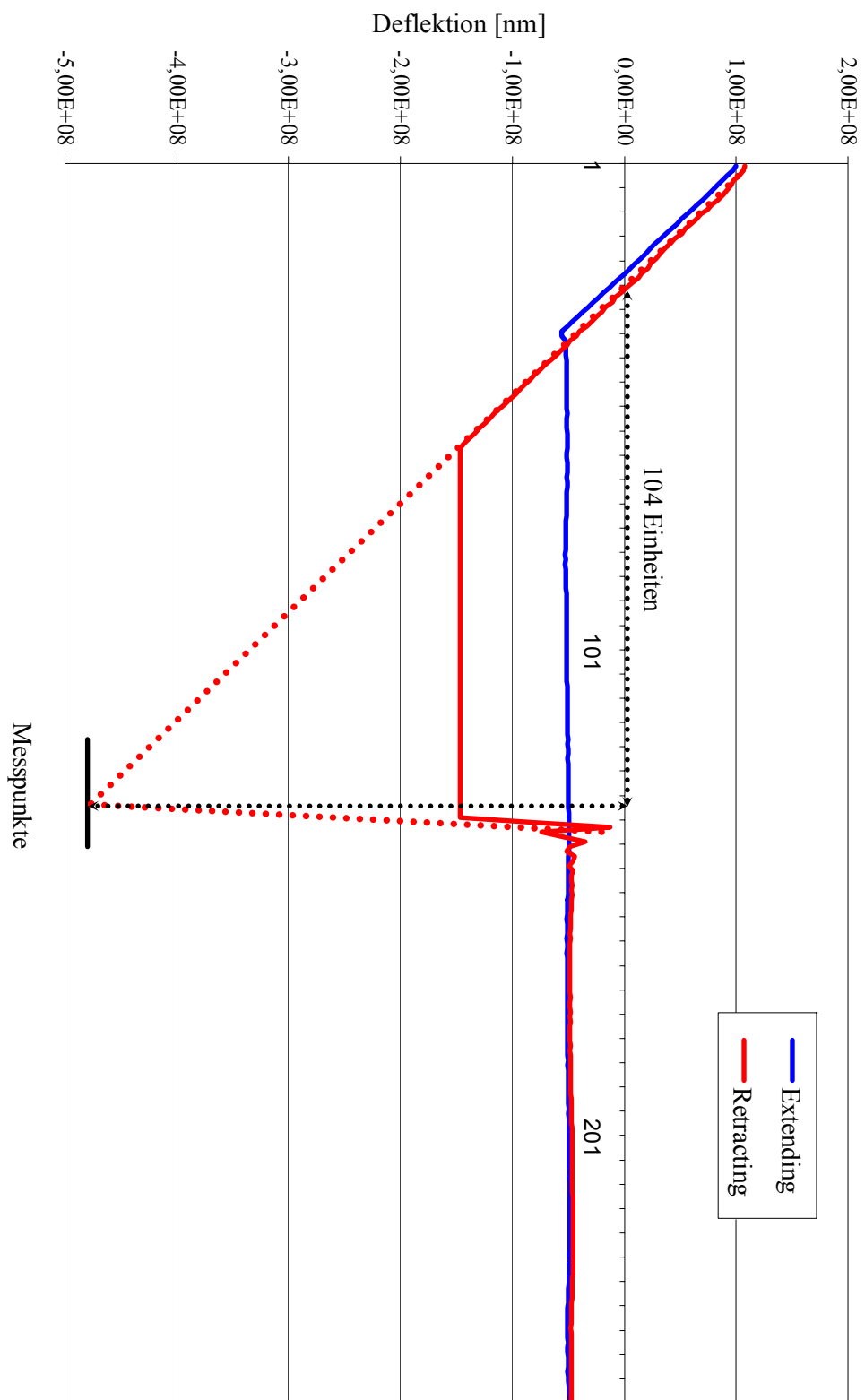
Kraftabstandskurve (Hydrophobe Spitze auf hydrophiler Monolage)



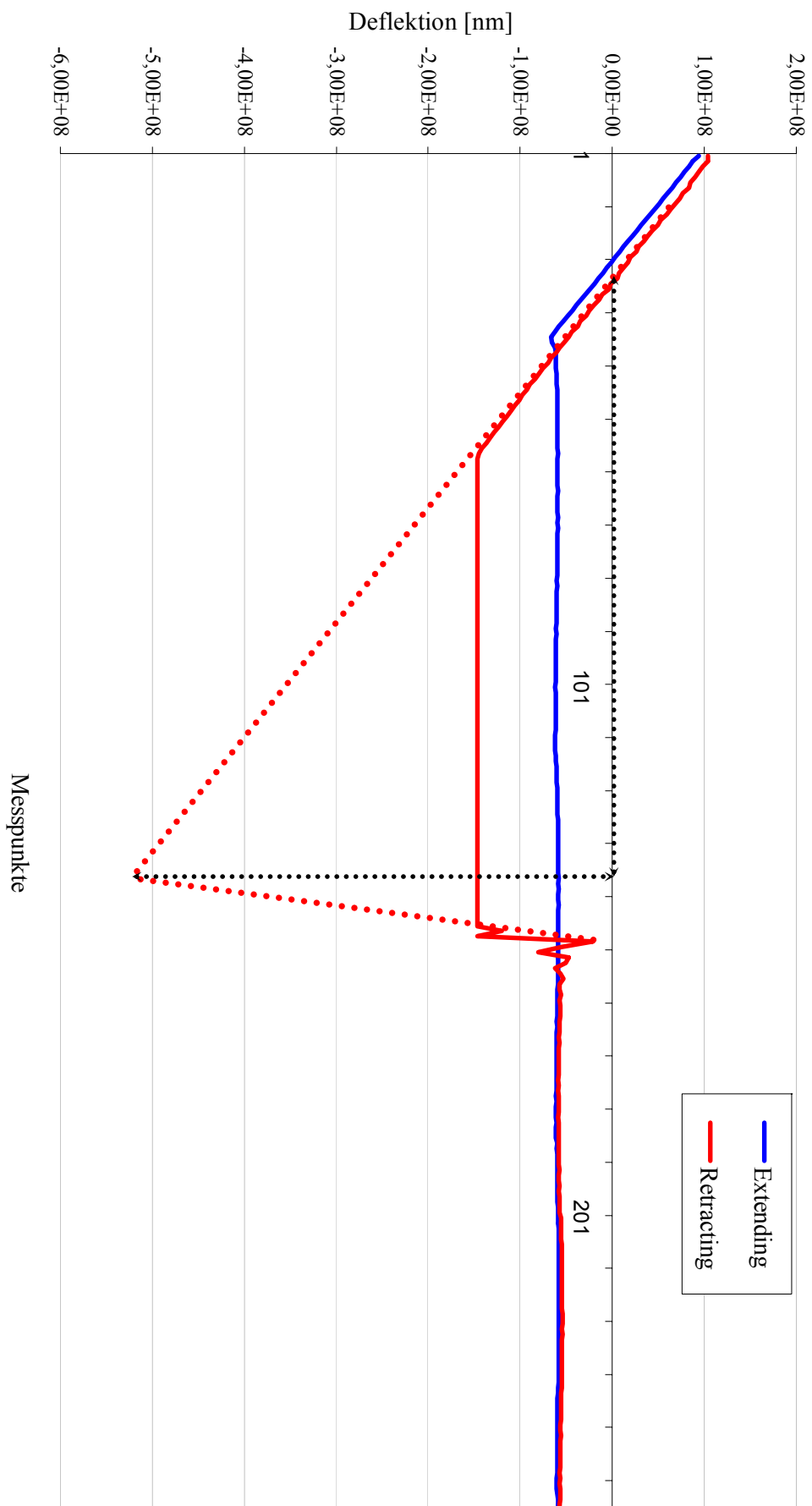
Kraftabstandskurve (Hydrophile Spitze auf hydrophober Monolage)



Kraftabstandskurve (Hydrophile Spitze auf hydrophiler Monolage)



Kraftabstandskurve (Hydrophile Spitze auf hydrophiler Monolage) - 2



9.3 Literaturverzeichnis

- [1] A. Ulman, An Introduction to Ultra Thin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly, Academic Press, San Diego (1991)
- [2] <http://www.ifm.liu.se/applphys/ftir/sams.html>
- [3] R. Arnold, Struktur und Ordnung selbstordnender Monolagen aliphatischer und aromatischer Thiole auf Goldoberflächen, Dissertation, Bochum, 39-42 (2001),
- [4] <http://www.dojindo.com/newimages/SAMBrochure.pdf>
- [5] C. Knobler, D. Schwartz, Langmuir and Self-assembled Monolayers, Current Opinion in Colloid & Interface Science, **4**, 46-51 (1999)
- [6] R. Arnold, W. Azzam, Preparation, Modification and Crystallinity of Aliphatic and Aromatic Carboxylic Acid Terminated Self-assembled Monolayers, Langmuir, **18**, 3980-3992 (2002)
- [7] J. Fraxedas, Perspectives on thin molecular organic films, Advanced Materials, **14** (22), 1603-1614 (2002)
- [8] H. Schonherr, G. J. Vancso, Lattice structure of Self-assembled Monolayers of dialkyl sulfides and calix[4]arene sulfide adsorbates on Au(111) revealed by atomic force microscopy, Langmuir, **15** (17), 5541-5546 (1999)
- [9] A. Ulman, Formation and Structure of Self-assembled Monolayers, Chemical Reviews, **96**, 1533-1554, (1996)
- [10] C. D. Frisbie, L. F. Rozsnyai et al., Functional Groups imaging by Chemical Force Microscopy, Science, **265**, 2071-2074 (1994)
- [11] J. G. Van Alsten, Self-assembled Monolayers on engineering metals: Structure, derivatization and utility. Langmuir, **15** (22), 7605-7614 (1999)
- [12] <http://www.gft-ev.de/> (Gesellschaft für Tribologie)
- [13] R. Carpick, M. Salmeron, Scratching the Surface: Fundamental Investigations of Tribology with Atomic Force Microscopy, Chemical Reviews **97** (4), 1163-1194 (1997)
- [14] I. Rubinstein, S. Steinberg et al., Ionic recognition and selective response in self-assembling monolayer membranes on electrodes, Nature, **332**, 426 (1988)
- [15] I. Turyan, A. Mandler, Self-assembled Monolayers in electroanalytical chemistry: Application of .omega.-mercaptocarboxylic acid monolayers for electrochemical determination of ultralow levels of cadmium(II), Analytical Chemistry, **66**, 58 (1994)
- [16] M. Mrksich, J. R. Grunwell et al., Biospecific Adsorption of Carbonic Anhydrase to Self-assembled Monolayers of Alkanethiolates that Present Benzenesulfonamide Groups on Gold, Journal of the American Chemical Society, **117** (48), 12009-12010 (1995)
- [17] B.-H. Huisman, R. P. H. Kooyman et al., Molecular recognition by Self-assembled Monolayers detected with surface plasmon resonance, Advanced Materials, **8** (7), 561-564 (1996)
- [18] A. Kumar, G. M. Whitesides, Patterned Condensation Figures as Optical Diffraction Gratings, Science **263**, 60-62 (1994)
- [19] A. Kumar, H. A. Biebuyck et al., Patterning Self-assembled Monolayers: Applications in Materials Science, Langmuir **10**, 1498-1522 (1994)

- [20] K. G. Feldman, N. D. Hahner et al., Probing resistance to protein adsorption of oligo(ethylene glycol)-terminated Self-assembled Monolayers by scanning force microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, **121** (43), 10134-10141 (1999)
- [21] N. Higashi, M. Takahashi et al., Immobilization of DNA through intercalation at selfassembled monolayers on gold. *Langmuir*, **15** (1), 111-115 (1999)
- [22] B. Basnar, J. Schnöller et al., Characterization of silicon wafers through deposition of Self-assembled Monolayers, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **368**, 434-438 (2000)
- [23] T. Takami, E. Delamarche et al, Recognition of Individual Tail Groups in Self-assembled Monolayers, *Langmuir* **11**, 3876-3881 (1995).
- [24] J. Haase, SEXAFS und NEXAFS, *Chemie in unserer Zeit*, **26** (5), 219-231 (1992)
- [25] B. R. A. Neves, D. N. Leonard et al, Observation of topography inversion in atomic force microscopy of Self-assembled Monolayers, *Nanotechnology*, **10**, 399-404 (1999).
- [26] http://ia.physik.rwth-aachen.de/methods/ellipsometry/elli.htm?menu_id=78&language=german
- [27] C. Wöll, Selbstorganisiert, und doch durchschaut, *Rubin-Das Forschungsmagazin der RUB*, 41-47 (2/1999)
- [28] W. C. Bigelow, W. A. Zisman et al., *Journal of Colloid Interface Science*, **1**, 513, (1946)
- [29] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces, *Journal of the American Chemical Society*, **105**, 4481-4483, (1983)
- [30] R. Arnold, Struktur und Ordnung selbstordnender Monolagen aliphatischer und aromatischer Thiole auf Goldoberflächen, Dissertation, Bochum, 7-8 (2001)
- [31] V. M. Hallmark, S. Chiang et al., Observation of atomic corrugation on Au(111) by scanning tunneling microscopy, *Physical Review Letters*, **59** (25), 2879-2882 (1987)
- [32] M. Hegner, P. Wagner, Ultralarge atomically flat template-stripped Au surfaces for scanning probe microscopy, *Surface Science*, **291**, 39-46, (1993)
- [33] CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995
- [34] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 5th release, WILEY-VCH Verlag, Berlin, Weinheim, (2002)
- [35] W. Azzam, Self-assembled Monolayers on Gold Made from Organothiols Containing an Oligophenyl-Backbone, Dissertation, Bochum (2003)
- [36] L.H. Dubois, B.R. Zegarski et al., Molecular Ordering of Organosulfur Compounds on Au(111) and Au(100)-Adsorption from Solution and in Ultrahigh-Vacuum, *Journal of Chemical Physics*, **98** (1), 678-688 (1993)
- [37] D.J. Lavrich, S.M. Wetterer et al., Physisorption and chemisorption of alkanethiols and alkyl sulfides on Au(111), *Journal of Physical Chemistry B*, **102** (18), 3456-3465 (1998)
- [38] N. Camillone, C.E.D. Chidsey et al., Superlattice Structure at the Surface of a Monolayer of Octadecanethiol Self-Assembled on Au(111), *Journal of Chemical Physics*, **98** (4), 3503-3511 (1993)
- [39] G. Binnig, C .F. Quate, Ch. Gerber, Atomic Force Microscope, *Physical Review Letters*, **56** (9), 930-933 (1986)

-
- [40] G. Binnig, H. Rohrer, Scanning tunneling microscopy, *Helvetica Physica Acta*, **55**, 726-735 (1982)
- [41] R. Wiesendanger, H.J. Güntherodt, Scanning tunneling microscopy, Band II, Springer Series in Surface Science, Springer, Berlin/Heidelberg/New York (1992)
- [42] R. Wiesendanger, Scanning tunneling microscopy and spectroscopy, Cambridge **University** Press (1994)
- [43] H. K. Wickramasinghe, Scanned-Probe Microscopes, *Scientific American*, **260** (10), 98-105 (1989)
- [44] <http://www.physik.uni-osnabrueck.de/resonanz/hjreyher/lab/anl/rtm/rtm.shtml>
- [45] <http://www.weltderphysik.de/themen/stoffe/materialien/nanostrukturen/rastersonden/> (Animation eines Röhrenscanners)
- [46] G. Binnig, Ch. Gerber et al, Atomic Resolution with Atomic Force Microscope, *Europhysics Letters*, **3** (12), 1281-1286 (1987)
- [47] D. Sarid, Scannig Force Microscopy, Revised Edition, Oxford Univ. Press, Oxford (1994)
- [48] D. Rugar, P. Hansma, Atomic Force Microscopy, *Physics Today*, **43**, 23-30 (1990)
- [49] A. L. Weisenhorn, P. K. Hansma et al, Forces in atomic force microscopy in air and water, *Applied Physics Letters*, **54** (26), 2651-2653 (1989)
- [50] B. Drake, C.B. Prater et al, Imaging Crystals, Polymers and Processes in Water with the Atomic Force Microscope, *Science*, **243**, 1586-1589 (1989)
- [51] J. B. Pethica, W. C. Oliver, Tip Surface Interactions in STM and AFM, *Physica Scripta*, T19, 61-66 (1987)
- [52] Y. Martin, C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe, Atomic force microscop-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale, *Journal of Applied Physics*, 61 (10), 4723-4729 (1987)
- [53] H. Heinzelmann, E. Meyer et al, Atomic-scale contrast mechanism in atomic force microscopy, *Zeitschrift für Physik B – Condensed Matter*, **88**, 321-326 (1992)
- [54] C. Barth, Atomar aufgelöste Kraftmikroskopie auf ionischen Oberflächen: Fluoride, Calcit und Saphir, Dissertation, Berlin (2001)
- [55] M. Bartz, Self Assembled Monolayers for Engineering of Structured Inorganic Materials in the Micrometer and Submicrometer Range, Dissertation, Mainz, (2001)
- [56] A.S. Foster, Theoretical Modelling of Non-contact Atomic Force Microscopy on Insulators, Dissertation, London (2000)
- [57] Dimension™ 3100 Instruction Manual, Version 4.31, Digital Instruments, Santa Barbara (1997)
- [58] M.G. Heaton, C.B. Prater et al., Lateral and Chemical Force Microscopy Mapping Surface Friction and Adhesion Lateral Force Microscopy (LFM), AN05, Rev A1, 5/28/04, © 2004 Veeco Instruments Inc.
- [59] A. Noy, D. V. Vezenov et al., Chemical Force Microscopy, *Annual Review of Materials Science*, **27**, 381-421 (1997)
- [60] Support Note No. 228, Rev. E, Force Imaging, Digital Instruments, Santa Barbara (1997)

-
- [61] N. Junghans, Rastersondenmikroskopische Untersuchungen an ferroelektrischen SBT-Filmen, Dissertation, Frankfurt am Main, (2004)
- [62] J. Haisma, A. Spierings et al., Surface Preparation and Phenomenological Aspects of Direct Bonding, *Philips Journal of Research*, **49**, 23-46 (1995)
- [63] U. Kahler, Darstellung, Charakterisierung und Oberflächenmodifizierung von Siliziumnanopartikeln in SiO₂, Dissertation, Halle (2001)
- [64] R.G. Nuzzo, L.H. Dubois et al., Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. I. Formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers, *Journal of the American Chemical Society*, **112** (2), 558-569 (1990)
- [65] E. L. Smith, C.A. Alves et al., Deposition of Metal Overlayers at End-Group-Functionalized Thiolate Monolayers adsorbed at Au. 1. Surface and interfacial Chemical Characterization of Deposited Cu Overlayers at Carboxylic Acid-Terminated Structures, *Langmuir*, **8** (11), 2707-2714 (1992)
- [66] R. Arnold, Struktur und Ordnung selbstordnender Monolagen aliphatischer und aromatischer Thiole auf Goldoberflächen, Dissertation, Bochum, 101f (2001),
- [67] Y. T. Tao, C. Y. Huang et al, Infrared and Atomic Force Microscopy Imaging Study of the Reorganization of Self-assembled Monolayers of Carboxylic Acids on Silver Surface, *Langmuir* **18**, 8400-8406, (2002)
- [68] B. Liedberg, P. Tengvall, Molecular Gradients of co-Substituted Alkanethiols on Gold: Preparation and Characterization, *Langmuir* **11**, 3821-3827 (1995)
- [69] X. J. Yang , S. S. Perry, Friction and molecular order of alkanethiol Self-assembled Monolayers on Au(111) at elevated temperatures measured by atomic force microscopy, *Langmuir*, **19** (15), 6135-6139 (2003)
- [70] Y. Okabe, U. Akiba et al., Chemical force microscopy of-CH₃ and-COOH terminal groups in mixed Self-assembled Monolayers by pulsed-force-mode atomic force microscopy, *Applied Surface Science*, **157** (4), 398-404 (2000)
- [71] Y. Okabe, M. Furugori et al., Chemical force microscopy of microcontact-printed Self-assembled Monolayers by pulsed-force-mode atomic force microscopy, *Ultramicroscopy*, **82** (1-4), 203-212 (2000)

10 Danksagung

Ich danke Prof. Dr. B. O. Kolbesen, dass er mir dieses interessante Thema zur Verfügung gestellt hat. Ich danke ihm für seine immerwährende Diskussionsbereitschaft, seine ausgezeichnete wissenschaftliche Betreuung und seine positive Art, mit deren Hilfe man auch enttäuschenden Ergebnissen auf den zweiten Blick etwas Positives abgewinnen kann.

Mein besonderer Dank gilt Györgyi Glanz, die mich geduldig und gründlich in das Arbeiten mit dem Rasterkraftmikroskop einwies und mir den Umgang mit den Geräten rund um die Präparation der Goldschichten näher brachte. Durch sie war es möglich, in so kurzer Zeit mit der Methode der Rasterkraftmikroskopie erfolgreich zu arbeiten.

Ich danke Doris Celglarek für die Messungen am Rasterelektronenmikroskop, die wissenschaftlichen Diskussionen rund um die Charakterisierung der *Self-assembled Monolayers* und für die lustigen Gespräche in der Zeit dazwischen.

Ich danke Norbert Junghans für seine Hilfestellung, die er auch prima durchs Telefon geben kann und dies auch oft und erfolgreich getan hat, obwohl er eigentlich anderes zu tun hatte.

Ich danke Claudia Rittmeyer für die guten und konstruktiven Gespräche wissenschaftlicher und auch anderer Art, fürs Umsorgen und für den Kaffee.

Ich danke meiner Leidenskollegin Regina Mertens für die guten Tipps und das Gefühl, dass eine Diplomarbeit ein zu bewältigendes Projekt ist.

Ich danke Heike Rausch-Simunek für ihren steten logistischen und Albrecht Fester für seinen verlässlichen technischen Support. Steffen Metz danke ich, dass er mir jederzeit das Gefühl vermittelte, dass ich mich mit meinen Sorgen und Gedanken unzensuriert an ihn wenden kann.

Jochen Mähliß danke ich für seine Hilfe bei der Gestaltung der Homepage und anderen Projekten, die plötzlich fertig sein sollten, und das Gespräch rund um Hardware und andere Probleme.

Yvonne Filbrandt, Oliver Brunkahl, Oliver Doll, Olga Matylitskaya und Sven Metzger und allen anderen nicht namentlich erwähnten Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die herzliche Aufnahme in die Gruppe, die gute, lustige und vielseitige Zeit und das

Verständnis, dass nicht alle Probleme, die plötzlich mit Computern auftreten können, auch sofort gelöst werden müssen

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Targetlabors der Gesellschaft für Schwerionenforschung, Darmstadt, danke ich für die Möglichkeit, dort Gold unter wunderbar reinen Bedingungen aufdampfen zu können.

Ich danke Annett Wunder für die Zeit, die sie mit meiner Tochter verbracht hat, während ich arbeitete und ich danke Nathalie Hahn für das liebevolle Redigieren meiner Arbeit.

Meiner Schwester Katharina Lommel-Mank danke ich für ihren Beweis, dass man auch mit Kind ein Studium abschließen kann und dafür, dass ich mir stets sicher sein konnte, dass sie da ist, wenn ich ihre Hilfe brauchte.

Meiner Schwester Bettina Lommel danke ich für die vielen wertvollen Gespräche und guten wissenschaftlichen Tipps rund um dünne Schichten im Besonderen und die Naturwissenschaften im Allgemeinen.

Meiner Schwester Annette Lommel-Sturm danke ich für den Mut, den sie mir während meines gesamten Studiums gemacht hat und für ihre Sorgfalt bei den Korrekturen, so dass die vorliegende Arbeit konsequent in der neuen Rechtschreibung verfasst ist.

Meiner Mutter Margot Lommel danke ich, dass sie mir mein Studium und noch viel mehr in dieser Zeit ermöglicht hat und ich danke ihr vor allem, dass sie mich hat meinen Weg gehen lassen, auch wenn sie der Meinung war, dass es nicht immer der richtige ist und ich dennoch immer auf ihre Hilfe zählen konnte.

Ich danke meiner Tochter Carlotta Sophie für ihr Lachen und dass sie mir jeden Tag wieder zeigt, wofür es sich zu arbeiten lohnt.

Ich danke meiner Frau Anna Carina Eichhorn, dass sie zeitweise mehr als ich selbst an mich zu glauben in der Lage war und mir, egal was war und ist, zur Seite stand. Ich danke ihr für ihre Liebe. *für immer*.

Eidesstattliche Erklärung

Ich, Martin Lommel, geb. 28.10.1976 in Frankfurt am Main, versichere hiermit an Eides statt, dass ich die von mir eingereichte Diplomarbeit „Präparation und Charakterisierung von *Self-assembled Monolayers* (SAMs) auf Goldoberflächen“ selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst und ausschließlich die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt bzw. die wörtlich oder sinngemäß entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Frankfurt, der 25. November 2004

Martin Lommel